Jan-liao hsüeh-pao
v. 5, no. 2

燃 料 學 報

RANLIAO XUEBAO

第 5 卷 第 2 期

1960

科学出版社
驻厂组样书

科 学 出 版 社

燃料学报 第五卷 第二期

目录

以气液色譜与紅外光譜联合法分析撫順頁岩油輕質油～70℃餾分的单体成分……郭和夫 唐学渊 关德俶 楊学仁 戴 亮 (95)
低級酚各种分析方法的比較……黄新芬 于光荣 张芸芬 (108)
頁岩油催化裂化的研究 Ⅳ.天然油、飽和烴及頁岩油的氮中毒作用……郑領英 萧光琰 (117)
氮化熔鉄顆粒催化剂活性維持的研究 Ⅲ.液相扩散对合成烴反应的影响…张临阳 季金水 (132)
低压氫气下粗苯的脫硫精制……馮昌貽 梁东白 张馥良 陈国权 (143)
各种冲洗溶剂对活性炭吸附分离低凝固点潤滑油的影响……宋俊林 于永忠 (153)
复合皂潤滑脂的特性的研究 Ⅰ.复合鈣皂-MBП 体系……陈紹澧 李生洲 (159)

研究报导

玉門直餾汽油八碳餾分鉑重整制取芳香烴的研究……王宗祥 朱博載 沈师孔 王幼慧 姜熾昌 武永兴 (170)
气燃內热式小方炉干餾过程分析……薛景云 賈季征 (174)
燃烧鑑定器和带色譜……丁景羣 朱葆琳 (178)

討論

对"中国煤浮选性分类指标的研究"一文的意見……顧少雄 陈爱珠 (180)

ACTA FOCALIA SINICA, Vol. 5, No. 2

СОДЕРЖАНИЕ

Определение индивидуального состава сланцевой смолы комбинацией газо-жидкостной хроматографии с инфракрасной спектроскопией …… *Го Хэ-фу, Тан Сюэ-юань, Гуань Дэ-шу, Ян Сюэ-жэнь* и *Дай Лян* (107)
О некоторых методах анализа низкокипящих фенолов …… *Хуан Синь-фэнь, Юй Гуан-жун* и *Чжан Юнь-фэнь* (116)
Каталитический крекинг сланцевой смолы. Сообщение 4. Отравляющее действие азотистых соединений на каталитический крекинг нефти, предельных углеводородов и сланцевой смолы …… *Чжэн Линь-инь* и *Сяо Гуан-янь* (131)
Исследование синтеза из CO и H_2 на гранулированных сплавленных железных катализаторах. Сообщение 3. Влияние жидкофазной диффузии на процесс синтеза углеводородов …… *Чжан Линь-ян* и *Цзи Цзинь-шуй* (142)
Гидроочистка сырого бензола при низком давлении водорода …… *Фын Чан-и, Лян Дун-бай, Чжан Фу-лян* и *Чэнь Го-цюань* (152)
Влияние различных проявителей на разделение смазочных масел с низкой температурной отвердевания методом адсорбции на активированном угле …… *Сун Цзинь-лин* и *Юй Юн-чжун* (158)
О свойствах консистентных смазок на основе комплексного мыла. Сообщение 1. Система комплексного мыла кальция-МВП …… *Чэнь Шао-ни* и *Ли Шэн-чжоу* (169)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Получение ароматики из фракции C_8 юймынского прямогонного бензина платформингом …… *Ван Цзун-сян, Чжу Бо-Цзай, Шэнь Ши-кун, Ван Ю-хуй, Цзян Чжи-чан* и *У Юн-синь* (170)
Рассмотрение процесса полукоксования на квадратной печи типа внутреннего газового сгорания …… *Сюэ Цзинь-юнь* и *Цзя Цзи-чжэнь* (174)
Детектор сжигания и пластично-капиллярная хроматография …… *Дин Цзинь-цюнь* и *Чжу Бао-лин* (178)

ДИСКУССИЯ

По поводу статьи Лин Ши-донь "Исследование показателей классификации пловучести для китайских углей" …… *Гу Шао-сюн* и *Чэнь Ай-чжу* (180)

第5卷 第2期 燃料学报 Vol. 5, No. 2
1960年4月 ACTA FOCALIA SINICA April, 1960

以气液色譜与紅外光譜联合法分析撫順頁岩油輕質油～70°C餾分的单体成分*

郭和夫 唐学淵 关德俶 楊学仁 戴亮**
(中国科学院石油研究所)

提要

提出了一个高分离效率的大型气液色譜与紅外光譜相配合的分析方法. 以此法从撫順頁岩油輕質油～70℃餾分中鑑定出41个单体烴，其中包括苯、噻吩、8个烷烴和31个烯烴，不少烯烴是首次从頁岩油中发現的. 同时还提出了一个新型固定液——正十八烯-1，对分离低沸点的烷、烯有良好效果.

緒言

頁岩油与天然石油不同，其組成复杂，因此成份分析也困难得多. 就文献来看，对石油及其产品～150℃餾份中的烷烴、芳烴等已有过詳細分析[1-6]，而烯烴的分析却不多，至于頁岩油单体烴的分析至今发表很少[7,8]. 然而，頁岩油还含有大量烯、酚及吡啶等宝貴成份，从燃料及化工原料綜合利用的角度上来看，頁岩油有着广闊的发展前途，对其組成的了解便显得很重要了.

近年来，气液色譜发展很快，已成为石油产品分析极有力的工具[9]，它的分离效率及分析精确度远远超过精餾. 最近又发展了气液色譜与質譜或紅外光譜联合的分析方法[10,11]，这些方法主要是解决酚和芳烴等样品的分析問題，但通常采用的小型气液色譜，处理样品量有限，不能滿足作进一步分析的需要，特别是对于未知結构的化合物，一般紅外光譜需要样品量几乎是小型气液色譜的100倍. 为了解决复杂混合物的分析，就需要处理样品較多、并能保持或超过一般气液色譜分离效率的大型气液色譜[12]，以达到与其他分析方法相配合作进一步分离分析的目的. Whitham 曾提出了这种方法来分析天然石油組成[13]，但从結果来看，并不能很滿意.

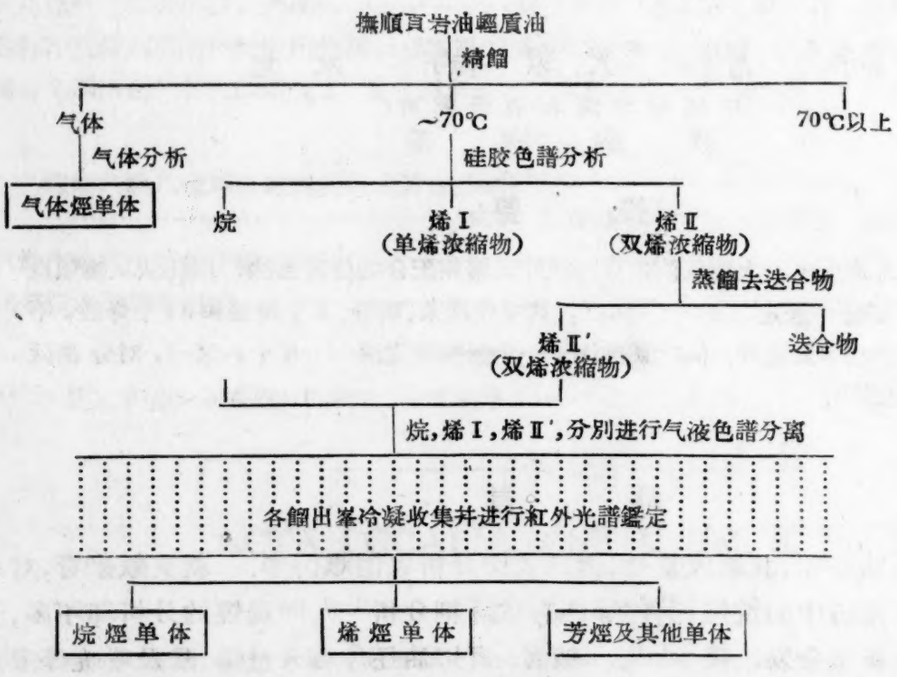
本工作根据这样的方向，提出了一个較高效率的大型气液色譜与紅外光譜相配合的分析方法，并与一般精餾、液体色譜結合，制定出一个适于分析頁岩油的新流程，已順利地解决了撫順頁岩油輕質油～70℃餾分的单体成份分析，并鑑定出41个单体化合物(其中烷烴8个，烯烴31个，芳烴与噻吩各一). 尙待进一步肯定的烯烴化合物3个，此外还有若干未知結构的化合物. 这样的方法目前已逐步应用于更高的餾份.

* 1960年1月11日收到.
** 参加工作者有夏爱竹、朱凤順、胡連庆、馬兆兰等.

实驗方法与結果

我們采用以大型气液色譜和紅外光譜为主，以精餾和液体色譜为輔的綜合方法，分析了由撫順一厂內热式干餾炉所得代表性輕質油，分析步驟如图1.

图1 分 析 步 驟



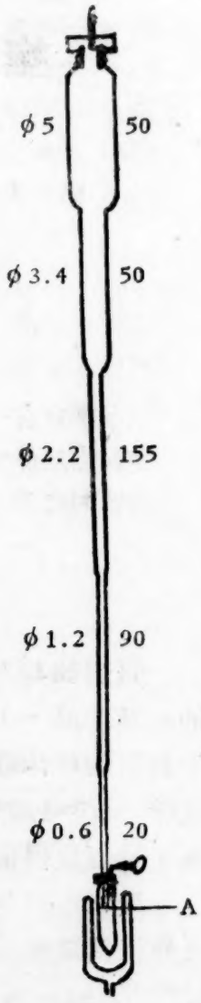


图 2

从图1可以看出，本工作的主要特点在于发展了高分离效率的大型气液色譜，并应用了各方面的規律，因而有效地利用了紅外光譜定性能力. 这些規律在大型气液色譜与紅外光譜的单元与綜合結果中将詳細談到. 为了清楚起見，以下就各单元分别加以叙述.

(一) 精 餾

一般来說，对气液色譜不宜采用沸程較寬的油样，但从我們工作中証明，太窄也并无必要，因精餾的效率远远不及气液色譜. 我們曾以撫順頁岩油的烷烴在30塔片精餾柱中精餾，将沸点70℃以前的分成若干窄餾份，分别在內径0.6厘米、长2米的固体石蜡气液色譜柱上分离分析，这样就可以比較精餾与气液色譜的分离效率，結果見表1，充分說明了精餾效率远不及气液色譜.

精餾仅起浓縮作用. 而气液色譜各峯表明已达完全分离，仅第四峯是双組成外，其他峯都是单一成份. 因此認为~70℃餾份的分析不必再分成窄餾份.

原料油的制备 取撫順頁岩輕質油1公斤左右，在30个理論层的精餾柱中截取~70℃餾份作为分析原料油，精餾柱容量为2.5升，柱內填充物为波状銅网，操作时迴流比为40左右，精餾結果見表2.

由于油中溶有不少气体，因此在另一次精餾中将气体收集进行了分析，結果見表3.

表 1 30 塔片精餾柱与气液色譜*分离效率的比較

精餾窄餾分的沸程(℃)	气液色譜餾出峯号及成份	1 正丁烷	2 异戊烷	3 正戊烷	4 环戊烷 2-甲基戊烷	5 3-甲基戊烷	6 正己烷	7 甲基环戊烷
初餾前柱頂逸出干冰冷凝回收		18.6	12.8	55.9	3.2	0.6	7.7	
～46.6	气液色譜餾出峯占精餾分的%	1.1	7.8	85.6	4.4	1.1		
46.6～62.5			22.2	60.2	0.8	8.2	9.4	
62.5～68.0					22.8	9.0	67.6	0.6
68.0～68.6							97.8	2.2
68.6～69.8							14.1	85.9

* 气液色譜条件: 柱溫 60℃, 流速33毫升/分, 氮气为冲洗剂, 固体石腊与保溫砖 (60～80 篩孔) 的載体比为 20 : 100.

表 2 撫順頁岩輕質油精餾結果

	重 (克)	%对輕質油
～70℃(包括干冰冷凝油)	128.8	12.2%
70℃以上	892.0	84.8
*滯留量+气体+損失	32.7	3.0
輕質油用量	1053.5	100.0

* 滯留量为 1%.

表 3 气体的組成

气体占輕質油	0.88% (重)
气体組成(%):	
H_2S 及 CO_2	5.8
C_3、C_4、C_5 烯	62.8
乙烯	1.5
乙烷	1.7
丙烷	5.7
丁烷	12.7
戊烷	9.8(差額)
总計	100.0

(二) 液体色譜分离

～70℃餾份中主要成份为烷与烯,如果希望通过气液色譜达到族分离,同时又使同一族烴按沸点分离,这是不太容易的. 我們采用了成熟的硅胶液体色譜預先进行烷、烯等族的分离[14],以补其不足. 考虑到油品經过液体色譜分离,不但能将烷和烯分开,而且对烯类本身也能按其吸附能力的強弱得到部份的分离, 因此在本工作中液体色譜的流出液是分成烷、烯和双烯三部份分别收集的, 这样就輔助了大型气液色譜的分离, 而且对紅外光譜定性时提供了参考.

液体色譜分离是在如图 2 的色譜柱中进行, 內填 600 克 80～200 篩孔的上海泰仁厂細孔活化硅胶. 加入 ～70℃ 油样 76.2克. 操作同一般用乙醇为頂替剂的色譜分离, 操作过程中由于餾份太易揮发, 因此加样与收集餾份都在干冰冷却下进行. 色譜餾出曲綫見图 3, 烷与烯 I、烯 I 与烯 II 的切截在图 3 中以箭头表示. 色譜分离結果見表 4. 我們为了切截方便起見, 作了一些改进, 用柱上顏色的指示代替用折射率分辨烷与烯 I、烯 I 与烯 II 的分界. 試用了 N_2O_4 硅胶指示剂[15](含 0.05% 的 N_2O_4 的硅胶) 0.1 毫升放在图 2 A 处, 当烷烴流过时并不变

表 4 色譜分离結果

	重量(克)	%对～70℃油
烷烴	25.0	33.0
烯 I	37.6	49.3
烯 II	9.5	12.4
損失	4.1	5.3
～70℃油用量	76.2	100.0

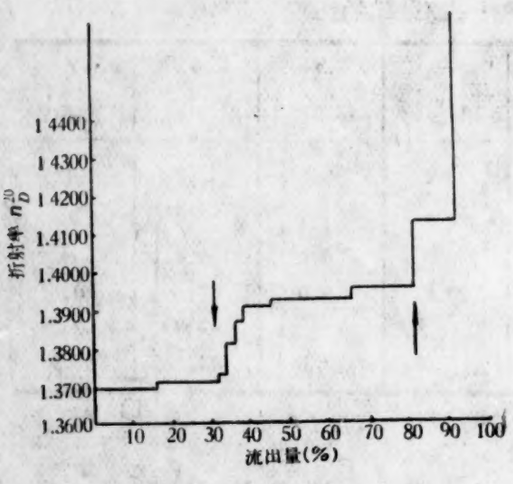


图 3

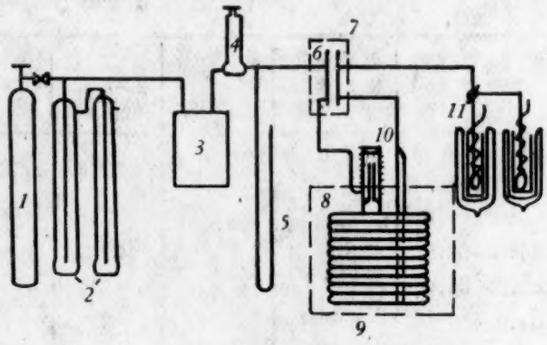


图 4

1.氮气瓶 2.水銀恆压器 3.稳定器 4.氯化鈣干燥塔 5.水銀压力計 6.热传导池 7.油浴 8.色譜柱 9.恆温烘箱 10.气化室 11.冷凝蛇形管与液氮保温瓶.

色，而烯烴流过时立即变为棕色，可作为烷烯的切截指标；而烯Ⅰ与烯Ⅱ的分离指标則利用了双烯中某些特殊烯能在硅胶上部分迭合呈棕色的特性，在流下时作为烯Ⅰ与烯Ⅱ的切截标志，这两种切截标志完全与折射率突跳相符. 因此，～70℃的液体色譜分离可不用折射率法，而利用我們建議的方法即可直接在柱上根据顏色来分辨，操作大为簡化，油样也不致損失.

在表4中，考虑到烯Ⅱ在硅胶上已起部份迭合，这不但对大型气液色譜柱有害，而且我們也希望知道由于硅胶分离而引起油变質的程度，因此我們将烯Ⅱ先进行了蒸餾去除迭合物，发現迭合物占7.5%（相当于～70℃餾份的1%），而蒸出的烯Ⅱ′占烯Ⅱ 92.5%（相当于～70℃餾份的11.4%）. 从这一点来說，由于硅胶色譜分离引起的后果是可以忽略不計的.

（三）大型气液色譜

本工作所用的大型气液色譜主要特点，是采用了高分离效率的正十八烯-1的固定液. 将液体色譜分离所得烷、烯Ⅰ和烯Ⅱ′分别打入大型气液色譜（見图4），依靠热传导池鑑定器的指示，餾出的峯分别进行冷却收集，就可得到比較簡单組成的部份，以备紅外光譜鑑定. 色譜餾出曲綫与色譜条件見图5—8，从这些图可以看到，分离結果是相当好的. 我們通过若干已知化合物与紅外光譜配合对十八烯-1固定液性能的考察，証明它在色譜过程中的作用是使被分离的化合物按照它們的沸点低高而先后餾出，同样也找到了餾出峯的相对保留时間的对数值和沸点基本上符合直綫关系，对某些化合物如五环烴与常温下气体烴則无論是烷或烯都有类似的偏差，見图9—12. 利用这些規律，我們又反过来以正己烷和正戊烷或正己烯与正戊烯来推測各峯的沸点范围，这样的沸点可作为紅外光譜对該峯化合物定性的参考依据.

关于大型气液色譜設备（見图4）的主要方面簡述如下：

1. 色譜柱 为螺旋式方形玻璃柱，长7.2米，内径1.3厘米，空間为950毫升. 装入固定相633克，假比重为0.66，加入固定相时用抽入法，边抽入边用橡皮槌敲紧. 柱温的控制是用自动調节恆温烘箱保持恆温，由于所用温度近于室温，所以烘箱内温度基本上是均匀的. 柱内填充的固定相的配制是将自制的經水选、并在150℃烘干的50～65篩孔的硅

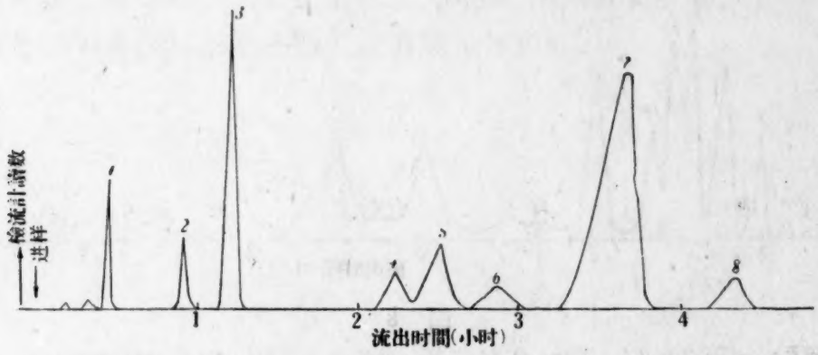


图 5

样品：～70℃ 烷，进样：0.5 毫升，冲洗气：N_2，流速：166 毫升/分，
进口压：56 厘米汞柱，柱溫：40℃，气化溫度：200℃.

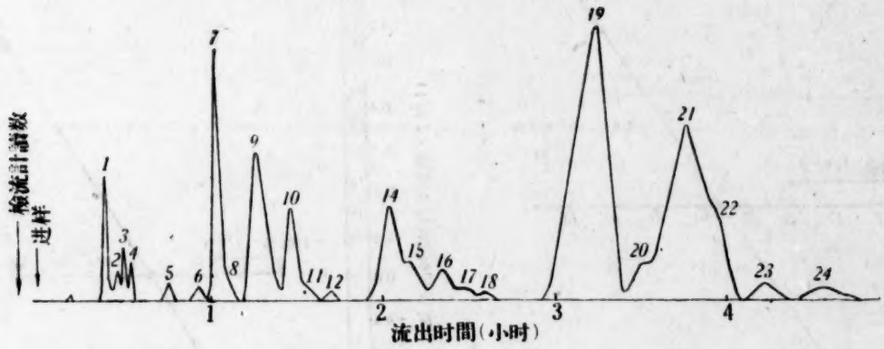


图 6

样品：～70℃ 烯 I，进样：0.85 毫升，冲洗气体：N_2，流速：166 毫升/分，
进口压力：55.7 厘米汞柱，柱溫：40℃，气化溫度：200℃.

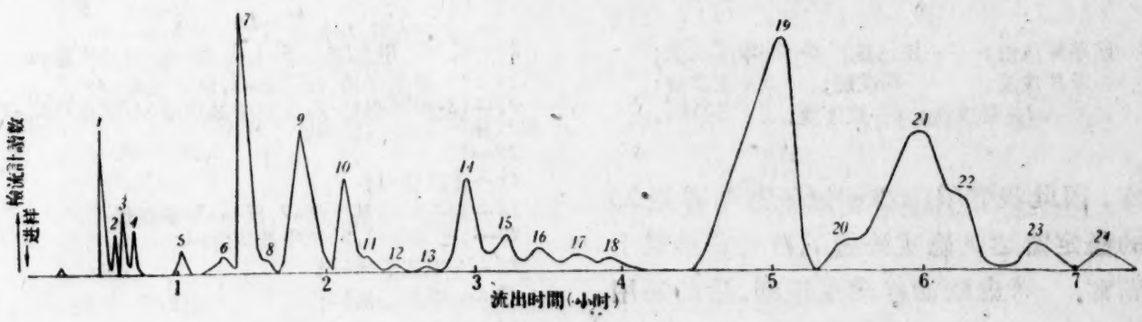


图 7

样品：～70℃ 烯 I，进样：0.85 毫升，冲洗气体：氮气，流速：166 毫升/分，
进口压力：53.7 厘米汞柱，柱溫：26.2℃，气化溫度：200℃.

藻土保温砖載体（粒度比例为 0.035～0.024 厘米的占 34%，0.024～0.021 的占 66%）重量 100 份，加至十八烯-1 的苯溶液中（15 份十八烯-1 溶于相当于載体体积 70% 的苯溶剂中），不断攪拌約 15 分鈡均匀后，即放在眞空烘箱中保持 80℃減压（40 毫米汞柱）抽干，回收的苯可以連續使用．至于載体粒度的粗細，从实驗中証明篩孔为 40 以下的較粗載体的分离效率大大降低，太細則压差太大，亦不适宜．

2. 冲洗剂 我們使用的是氮气，由于氮气流速不但影响定性和定量，而且影响稳定

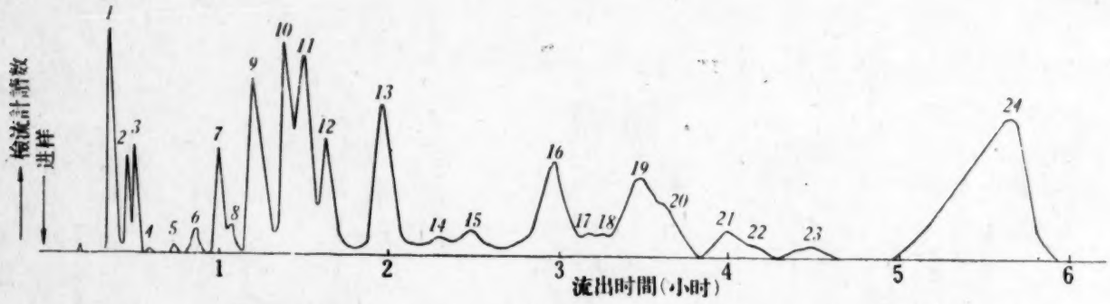


图 8

样品：~70℃烯Ⅱ′，进样：0.84毫升，冲洗气体：N_2，流速：166毫升/分，进口压：56.5厘米汞柱，柱温：40℃，气化温度：200℃.

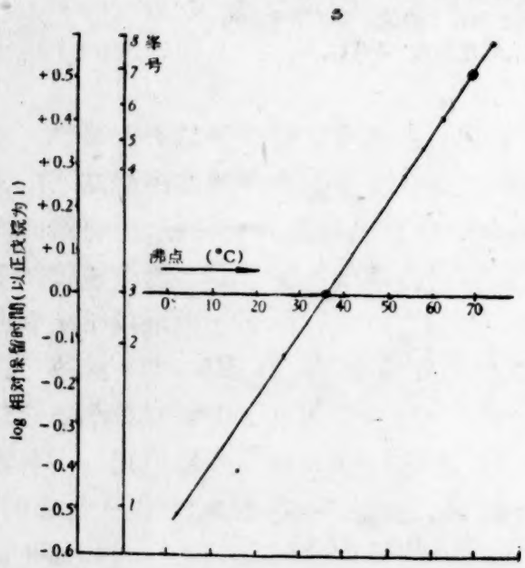


图 9

8—甲基环戊烷； 7—正己烷； 6—3-甲基戊烷；
5—2-甲基戊烷； 4—环戊烷； 3—正戊烷；
2—异戊烷；1—正丁烷.

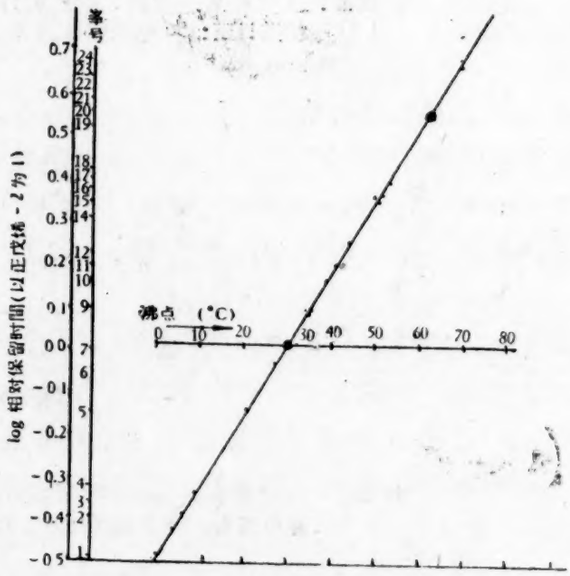


图 10

24—2,3-二甲基丁二烯-1,3，順-3-甲基戊烯-2；
23—}3-甲基戊烯，順己烯-3，反正己烯-3；
22—}2-甲基戊烯-2，反三甲基戊烯-2，反正己烯-2；
21—}順正己烯-2；
20—}
19—正己烯-1；
18—}順-4-甲基戊烯-2，反-4-甲基戊烯-2；
17—}己二烯-1,5，二甲基戊烯-1；
16—3-甲基戊烯-1；
15—4-甲基戊烯-1；
14—环戊烯；
12—順戊二烯-1,3；
11—反戊二烯-1,3；
10—2-甲基丁烯-2；
9—2-甲基丁二烯-1,3，反戊烯-2，順正戊烯-2；
7—正戊烯-1；
6—异戊烯-1；
5—3-甲基丁烯-1；
4—順丁烯-2；
3—反丁烯-2；
2—正丁烷；
1—甲基丙烯，正丁烯-1.

操作，因此我們采用水銀恆压器与容量20升的稳定器达到稳定流速的目的，結果十分滿意. 考虑到油样沸点很低，后部采用減压对收集样品不利，而且減压对操作并不方便，因此采用了进气是正压（柱前压力为60厘米左右）柱后为常压，流速为每分鈡160毫升左右，也是比較合适的.

3. 鑑定器 为双池半通式白金絲（为0.05）热传导池鑑定器，每个池的电阻約9欧姆，放在油浴內保持室温. 餾出組份的追踪是通过連电桥的检流計指示.

4. 收集系統 收集器为蛇形冷凝管，放在儲有液体氮的保温瓶的金属夹套中冷却，

收集器連在柱后热传导池出口的三通活塞上,以便收集器輪換收集.

大型气液色譜的操作与一般小型气液色譜是相同的.

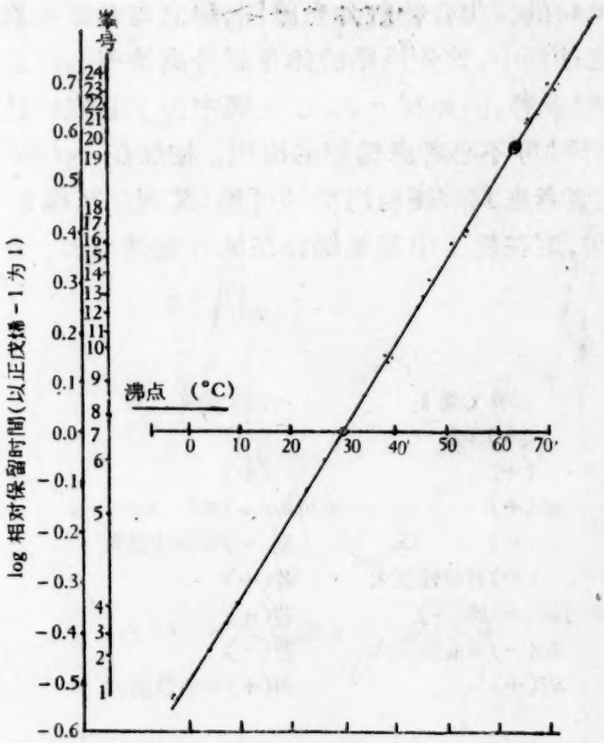


图 11

24—2,3-二甲基丁二烯-1,3, 順3-甲基戊烯-2;
23—順正己烯-2;
22—反正己烯-2;
21—3-甲基环戊烯, 順正己烯-1,反正己烯-3;
20—2-甲基戊烯-2, 反3-甲基戊烯-2;
19—正己烯-1;
18—順4-甲基戊烯-2,反4-甲基戊烯-2,二甲基戊烯-1;
17—己二烯-1,5;
16—3-甲基戊烯-1;
15—4-甲基戊烯-1;
14—环戊烯;
13—未知物;
12—順戊二烯-1,3;
11—反戊二烯-1,3;
10—2-甲基丁烯-2;
9—2-甲丁二烯-1,3,反戊烯-2,順戊烯-2;
8—2-甲丁烯-1;
7—正戊烯-1;
6—异戊烷;
5—3-甲基丁烯-2;
4—順丁烯-2;
3—反丁烯-2;
2—正丁烷;
1—2-甲基丙烯,正丁烯-1.

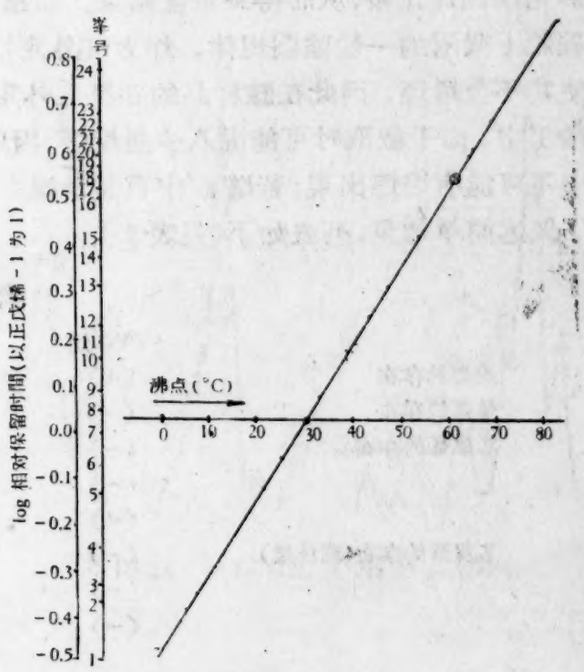


图 12

24—1-甲基环戊烯,苯,噻吩;
23—未知物;
22—順3-甲基戊烯-2;
21—2,3-二甲基丁二烯-1,3;
20—順正己烯-2;
19—
18—反正己烯-2;
17—順己烯-3,二甲基戊烯-2,3-甲基环戊烯;
16—正己烯-1;
15—未知物;
14—二甲基戊烯-1,4-甲基戊烯-1,己二烯-1,5;
13—环戊烯;
12—环戊二烯,反戊二烯-1,3;
11—反戊二烯-1,3;
10—二甲基丁烯-2;
9—2-甲基丁二烯-1,3,反戊烯-2,順戊烯-2;
8—2-甲基丁烯-1;
7—正戊烯-1;
6—戊二烯-1,4;
5—3-甲基丁烯-1;
4—未知物;
3—順丁烯-2;
2—反丁烯-2;
1—2-甲基丙烯,丁二烯-1,3.

(四) 紅 外 光 譜

紅外光譜对化合物的定性来說,有其独特的优点,不但所需样品量不多,且迅速而准确. 我們工作中参考了 API. Research Project 44的純化合物紅外光譜图,以之与各餾出峯的光譜图作比較,从而得到定性結果. 在鑑定过程中,首先根据液体色譜分离情况与烴在硅胶上吸附的一般強弱規律,作为紅外定性时参考,例如在 ~70℃ 烷烴中由于截取时已使其不含烯烴,因此在該样品的各峯紅外定性时可不必考虑烯烴的出現,相反在 ~70℃ 烯Ⅰ中,由于截取时可能混入少量烷烴,因此要考虑到烷烴有出現的可能;又例如在烯Ⅱ′中不可能有烷烴出現;若烯Ⅱ′中有某单烯存在,則在烯Ⅰ中某单烯存在的可能性很大. 为了叙述簡单起見,列表如下(見表5).

表 5

	~70℃烷	~70℃烯Ⅰ	~70℃烯Ⅱ′
烷烴的存在	(+)	(+)少量	(−)
烯烴的存在	(−)	(+)	(+)
某单烯的存在	(−)	若(+)	有可能(+)或(−)
	(−)	若(−)	則(−)可能性很大
	(−)	(+)可能性很大	若(+)
某双烯的存在(或环烯)	(−)	有可能(+)或(−)	若(+)
	(−)	則(−)可能性很大	若(−)
	(−)	若(+)	則(+)可能性很大

同时,利用了上述大型气液色譜餾出峯的相对保留时間与沸点的規律,这样就可从峯的相对保留时間推測它的沸点范围,使光譜考虑可能的組分大为簡化,提高了判断的能力. 其次在查对光譜图时,必須根据气液色譜餾出曲綫图、峯与峯之間分离的好坏情况与峯收集的部份,从而可以考虑前后化合物混入的可能性,提供紅外定性时参考. 至于按照光譜本身的分析角度来看,可分成三类:

1. 某峯的光譜图与某化合物的标准光譜图比較时,若光譜譜带出現的波数与譜带相对強度完全符合,則肯定为单一的化合物. 例如图 13,14 分别确証为正丁烷与正己烯-1.

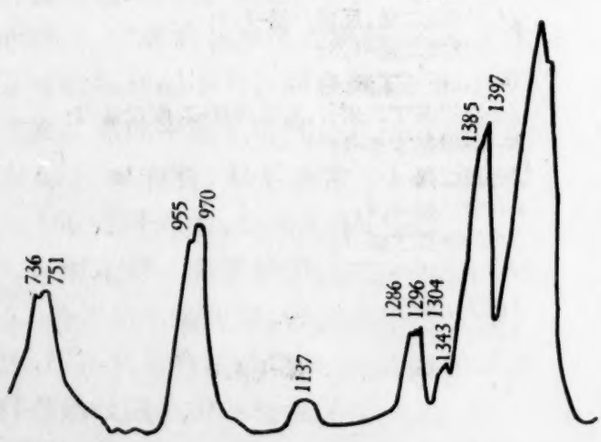


图 13 ~70℃ 烷第1峯(气体)

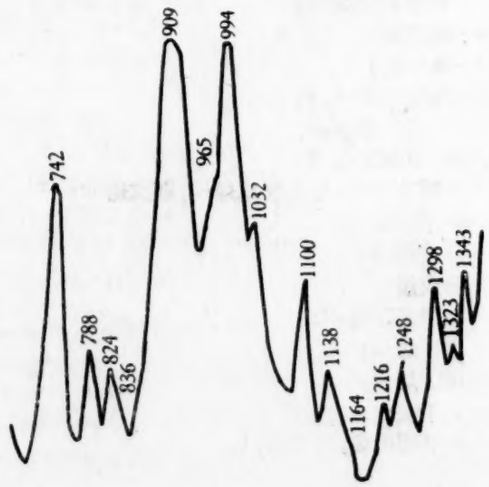


图 14 ~70℃ 烯Ⅰ第19峯(液体)

2. 某峯的光譜图与考虑到的化合物标准光譜图一一比較时，若发現并不是单一化合物,則根据化合物的特性綫并考虑其干扰的可能性，来确定某化合物的存在与否. 如图 15,16 分别可肯定为順戊烯-2、反戊烯-2 和 2-甲基-1,3-丁二烯与苯、1-甲基环戊烯和噻吩. 若干扰較大,无法确定者,則認为是可能存在該化合物.

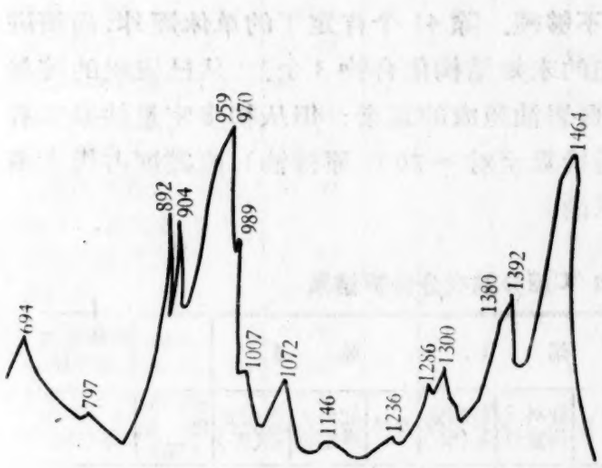


图 15 ～70℃ 烯 I 第 9 峯(气体)

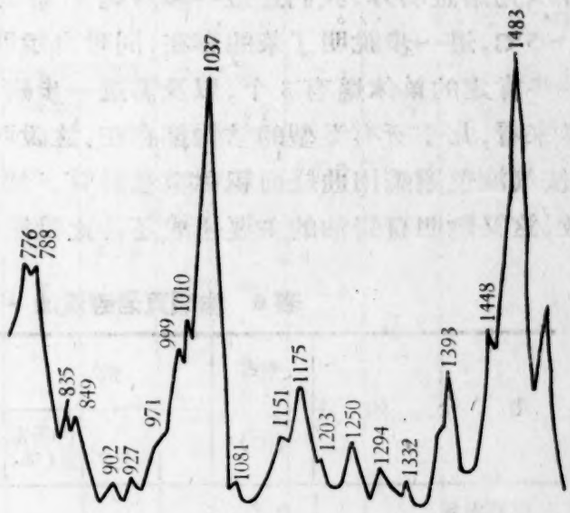


图 16 ～70℃烯 II′第 24 峯(液体)

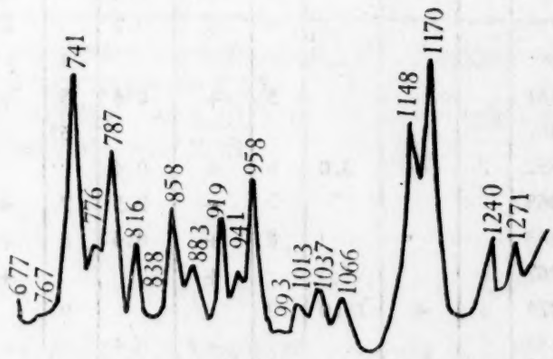


图 17 ～70℃ 烷第 5 峯(CS_2 溶液)

3. 在工作中,我們发現个别峯除主要組成外,尙出現一些譜带与已周密考虑到的所有成份的光譜图不能一一符合，例如从图 17 仅鑑定出其中一个成份，即为 2-甲基戊烷，尙有不少譜带沒有鑑定出. 也有个别峯的光譜图与我們所考虑到的各种成份的光譜图皆不符合,难以肯定,这些应是未知結构的化合物.

紅外光譜定性的仪器为 Zeiss 厂出品的 UR-10 型分光光度計,測定波数范围为 670～1300 厘米$^{-1}$ 左右. 稜鏡及样品槽窗皆为 NaCl 制. 样品依室温下的物理状态、量的多寡及譜綫強弱分为气态的、CS_2 溶液的及液态的. 气体吸收槽长度为 10 厘米，直径 4.5 厘米,液槽厚度为 0.06 及 0.1 毫米两种. 所采用的工作条件:光譜段寬度 4，放大倍数 4，带寬 2，时間常数 2,記录速度 50,記录时間 32.

(五) 綜 合 結 果

以上实驗的綜合結果列于表6中，由定性結果来看，从撫順頁岩油輕質油～70℃餾份中已鑑定出41个单体烴，其中烷烴8个，烯烴31个，苯与噻吩各一个．关于苯的存在，除从光譜証明外，我們还进一步对烯Ⅱ′第24峯进行了折射率的測定为1.5011，凝固点为3～5℃，进一步說明了苯的存在，同时也說明不够純．除41个肯定了的单体烴外，尙須进一步肯定的单体烯有3个，以及需进一步研究的未知結构化合物3个． 从已发現的烷与烯来看，几乎所有类型的結构都存在，这說明頁岩油組成的复杂；但从初步定量結果来看（按气液色譜餾出曲綫面积称重法計算，然后換算至对～70℃原料油），直鍵烴占极大多数，这又說明頁岩油的主要組成还是比較簡单的．

表6 撫順頁岩輕質油～70℃餾分的成分分析結果

化合物	沸点	烷			烯 I			烯 II′			单体烷烴	单体烯烴及芳烴
	(℃)	峯号	紅外光譜定性	色譜定量(%)	峯号	紅外光譜定性	色譜定量(%)	峯号	紅外光譜定性	色譜定量(%)	占70℃餾分(%)	占70℃餾分(%)
二甲基丙烯	-6.9				1	+			+			
正丁烯-1	-6.26					+	2.0	1		4.2		1.5
丁二烯-1,3	-4.413								+			
正丁烯	-0.5	1	+	3.6	2	+	0.6				1.5	
反丁烯-2	0.88				3	+	0.8	2	+	1.3		0.5
順丁烯-2	3.72				4	+	0.7	3	+	1.0		0.4
未知物								4	?	0.1		
3-甲基丁烯-1	20.061				5	+	0.4	5	+	0.3		0.2
戊二烯-1,4	25.967							6*	+	0.8		0.1
异戊烷	27.852	2	+	3.0	6	+	0.4				1.2	
正戊烯-1	29.968				7	+	7.5	7	+	2.7		4.0
2-甲基丁烯-1	31.163				8	+	0.4	8	+	0.8		0.3
2-甲基丁烯-1,3	34.067					+			+			
正戊烷	36.074	3	+	18.0	9			9			5.9	
反戊烯-2	36.353					+	8.4		+	8.0		5.4
順戊烯-2	36.942					+			+			
2-甲基丁烯-2	38.568				10	+	3.6	10	+	7.5		2.5
反戊烯-1,3	42.032				11	+	0.5	11	+	7.9		1.1
环戊二烯	42.5								+			
順戊二烯-1,3	44.068				12	+	0.3	12	+	4.3		0.6
未知物					13	?	0.1					
环戊烯	44.242				14	+	5.2	13	+	8.2		3.5
环戊烷	49.262	4	+	3.8							1.2	
4-甲基戊烯-1	53.88				15	+	1.8		+			
3-甲基戊烯-1	54.14				16	+	1.6	14*				0.8
順-4-甲基戊烯-2	56.3				17	+						
反-4-甲基戊烯-2	58.55					+						
己二烯-1,5	59.46				17*	+?	1.3		+?	2.5		1.8
2-甲基戊烷	60.27	5*	+	8.8							2.9	

(續表 6)

化合物	沸点 (℃)	烷 峯号	烷 紅外光譜定性	烷 色譜定量(%)	烯 I 峯号	烯 I 紅外光譜定性	烯 I 色譜定量(%)	烯 II' 峯号	烯 II' 紅外光譜定性	烯 II' 色譜定量(%)	单体烷烴 占70℃餾分(%)	单体烯烴及芳烴 占70℃餾分(%)
2-甲基戊烯-1	60.7				18	+		15*	+			
3-甲基戊烷	63.28	6	+	3.2							1.1	
正己烯-1	63.48				19	+	33.7	16	+	7.4		17.5
3-甲基环戊烯	65					+?			+?			
順己烯-3	66.44				20	+?		17*	+?			
反己烯-3	67.08					+		18*		1.0		
二甲基戊烯-2	67.29					+			+			14.9
反-3-甲基戊烯-2	67.63					+	27.6					
反正己烯-2	67.87				21	+		19*	+	9.3		
正己烷	68.74	7	+	54.2							17.8	
順正己烯-2	68.84				22	+		20*	+			
2,3-二甲基丁二烯-1,3	68.87				23	+	1.7	21	+	2.7		1.3
3-甲基順戊烯-2	70.45					+		22	+			
甲基环戊烷	71.812	8	+	5.4							1.8	
未知物					24	?	1.5	23	?	1.1		
甲基环戊烯	75.8								+			
苯	80.1							24	+	28.9		3.3
噻吩	84.0								+			
总計				100.0			100.0			100.0	33.4	59.7

注: + 代表光譜定性第一类型或第二类型的前一种(見上)
+? 代表光譜定性第二类型的后一种(見上)
* 代表光譜定性第三类型的前一种(見上)
? 代表光譜定性第三类型的后一种(見上)

鑑出单体总量	93.1
迭合烴	1.0
損失+未知物	5.9
	100.0

結　論

1. 提出了一个以正十八烯-1 为固定液的高效率分离 ～70℃ 烷或烯的气液色譜新型色譜柱，餾出峯的次序基本上按照沸点的規律，其中环烷和气体烴略呈現特殊，与同沸点其他烷烴比，餾出时間迟得多. 内径为 1.3 厘米，长度为 7.2 米的螺旋式方型色譜柱的分离效率并不亚于柱长为 2 米，内径为 0.6 厘米的小型气液色譜，并远远超过精餾，甚至用上述大型色譜柱可将沸点間隔 2℃ 的化合物有效的分离.

2. 提出了一个以大型气液色譜与紅外光譜相联合分析頁岩油 ～70℃ 餾分成分的方法，并配合一般精餾和液体色譜，需要样品少，分析时間短，并可获得更多更准确的分析結果.

3. 首次从頁岩輕質油 ～70℃ 餾份中鑑定出 41 个单体烴，其中烷烴 8 个，烯烴 31 个，苯与噻吩各一个，其中不少烯烴还是首次从頁岩油中发現的. 从已发現的烷或烯来看，几乎所有类型結构的都存在，如直鏈烷、异构烷、五环烷、直鏈烯、异构烯、五环烯、共軛双烯、非共軛双烯、烯烴的順反結构以及双鍵位置不同的异构体等，这可以說明頁岩油成份的复

杂性,但从主要組成来看,頁岩油中的直鏈烴占极大多数.

誌謝: 本工作得到色譜組卢佩章、李浩春等同志热心指导,特此致謝.

参 考 文 献

[1] Rossini, F. D., Mair, B. J. & Streiff, A. J., "Hydrocarbons from Petroleum", p. 328, Reinhold, New York, 1953.

[2] Hill, J. B., Proceedings Thirty-second Annual Meeting API, Sect. I, 183 (1952).

[3] Ландсберг, Г. С. и Казанский, Б. А., *Изв. АН СССР, ОХН*, № 2, 100 (1951).

[4] Топчиев, А. В., Исследование углеводородного состава бензиновых фракций некоторых нефтей Советского Союза, Доклады на IV международном нефтяном конгрессе в риме, Изд. АН СССР, Москва, 1955.

[5] 张明南等, 燃料学报, **2**, № 3, 203 (1957).

[6] 徐文俊等, 同上, **3**, № 3, 200 (1958).

[7] Ball, J. S., Dinneen, G. U., Smith, J. R., Bailey, C. W. & van Meter, R., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 581 (1949).

[8] Haresnape, D. & Lowry, R. A., "Oil Shale and Cannel Coal", Vol. 2, p. 727, Inst. of Petroleum. London, 1951.

[9] 中国科学院石油研究所未发表报告, 1959.

[10] Karr, C., Jr., Brown, P. M., Estep, P. A. & Humphrey, G. L., *Fuel, London*, **37**, 227 (1958).

[11] Chang, Ta-chuang Lo, & Karr, C., Jr., *Anal. Chim. Acta.*, **21**, 474 (1959).

[12] 中国科学院石油研究所内部資料.

[13] Whitham, B. T., In D. H. Desty: "Vapour Phase Chromatography", p. 194, Academic Press, Inc., New York, 1957.

[14] 黄新芬等, 燃料学报, **1**, № 2, 109 (1956).

[15] 唐学渊, 科学通报, № 23, 801 (1959).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ КОМБИНАЦИЕЙ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

Го Хэ-фу, Тан Сюэ-юань, Гуань Дэ-шу, Ян Сюэ-жэнь и Дай Лян

(Институт нефти АН КНР)

Резюме

В данной работе предложен новый эффективный метод по комбинации газо-жидкостной хроматографии крупного типа с инфракрасной спектроскопией для определения индивидуального состава сланцевой смолы.

Из фракций фушуньской сланцевой смолы, выкипающих ～70℃, идентифицированы 41 индивидуальное соединение, в том числе 8 алканов, 31 олефинов, бензол и тиофен. Многие из идентифицированных олефинов найдены впервые в сланцевой смоле.

В работе приготовлена стационарная жидкость нового типа, состоящая из нормального октадецилена-1 и обладающая лучшей эффективностью по разделению низших алканов и олефинов.

第5卷 第2期 燃料学报 Vol. 5, No. 2
1960年4月 ACTA FOCALIA SINICA April, 1960

低級酚各种分析方法的比較*

黄新芬 于光荣 張芸芬
(石油工业部石油科学研究院)

提 要

随着煤炼油工业的发展,煤焦油中的酚类,特别是低級酚,作为化工原料的利用很重要.我們应用(1)气液色譜法,(2)液液色譜与紫外光譜法結合及(3)精餾与紅外光譜法結合三种不同方法对210°以前的低級酚进行了各种异构体的成分分析.比較分析結果:三种方法对同一样品进行分析时,最大絕对誤差在2%以內,其中以气液色譜法最为快速,液液色譜法次之,精餾-紅外光譜法費时間較多;但后二种方法所得数据較完全.例如对甲酚,間甲酚及2,6-二甲酚用气液色譜法不能分开,而利用后二种方法則可以分别得到各个单体酚的百分含量.

引 言

在我国,煤炼油工业得到普遍的重視和发展.为了使煤焦油得到充分合理的利用,首先需要对这些油品进行成分分析.我們选择煤焦油中的低級酚作为主要的分析研究对象,在工作中采用了精密分餾、气液色譜、液液色譜、紫外光譜和紅外光譜等方法.

低級酚是貴重的化工原料,在低温煤焦油中含量很高,而各种酚的异构体又有着不同的用途,因此我們进行了酚类异构体分析方法的研究.一般低級酚指沸点低于225°的酚类:包括苯酚、三种甲酚及二甲酚和乙酚等.

根据文献[1,2]記載,应用精餾-紅外光譜法分析低級酚成熟較早,对物質的定性最可靠,可以定量分析230°前酚的单体組成,定性分析260°前酚的組成.但由于分析所需时間长、仪器貴而不能广泛采用,随后发展了液液色譜-紫外光譜联合法分析低級酚[3].这种方法比較快速而經济,可以进行八碳酚的单体組成分析.近年来,气液色譜法由于样品用量少、分离效率高、分析时間短等优点,在各种分析方法中发展很快[4],在低級酚的分析中已广泛采用了气液色譜法[5-7].我們試用了上述三种方法对同一样品进行分析以資比較,結果見表1.

表1 三种低級酚分析方法的比較

方法	气液色譜法	液液色譜-紫外光譜法	精餾-紅外光譜法
完成一个样品分析所需的时間	30分鐘	3小时左右	24小时
样品用量	10毫克左右	10毫克左右	10克以上
仪器价值(元)	13,000	6,000	85,000
絕对誤差(%)	2	1	2
分析范围	苯酚,邻甲酚,間对甲酚的定量	C_6, C_7, C_8酚的各单体組成的定量	C_6, C_7, C_8单体組成,230°前酚的定量,260°前酚的定性

* 1960年1月20日收到.

試 驗 部 分

为了驗証方法的准确度，均以純物質进行試驗．固体的純单体酚是由市售商品經石油醚再結晶数次后熔点不变的方法純化而得．液体純单体酚是由市售商品經約 20 理論塔盘精餾塔精餾純化而得．邻、間、对乙酚为合成品[8]．各种单体酚的物理常数見表 2．

表 2　純单体酚的物理常数

单体酚名称	沸点(℃)[9]	熔点(℃)[9]	实驗結果(℃)	紫外光譜高峯波长(Å)	紅外光譜高峯波长(cm^{-1})
苯　酚	181.7	40.9	41～2(熔)	2650, 2706, 2776	825, 1085
邻甲酚	190.6	30.9	31～2(熔)	2720, 2780	758, 1115
間甲酚	202.1	11	202(沸)	2720, 2790	785, 945
对甲酚	201.5	34	34.5(熔)	2702, 2728, 2760, 2794, 2856	820
邻乙酚	207.5	<－18	160/200毫米(沸)	2720, 2780	755
2,4-二甲酚	211.0	27	210(沸)	2793, 2860	780, 820
2,5-二甲酚	211.0	74.5	75.4～75.9(熔)	2750, 2810	810
2,6-二甲酚	212.0	49	41～42(熔)	2720, 2770	775, 1105
間乙酚	217.0	－4.0	171/200毫米(沸)	2720, 2785	910, 785
对乙酚	218.0	46～47	45.9～46.2(熔)	2750, 2780, 2850	850
2,3-二甲酚	218.0	75.0	76～77(熔)	2700, 2740, 2790	1070
3,4-二甲酚	226	62.5	63～64(熔)	2791, 2850	—
3,5-二甲酚	219.9	63.2	62～63(熔)	2730, 2810	835, 1025

注：紫外光譜及紅外光譜数据是我們的試驗結果．

（一）液液色譜-紫外光譜法

1. 使用的物料和仪器

分光光度計　QC 石英分光光度計．

異辛烷　苏联生产，工业用，經吸附色譜純化，在紫外光下无选择吸收的純品．

色譜柱　用普通玻璃管制造，內径 9 毫米，长 60 厘米及 120 厘米(两种)．詳見图 1．

硅　胶　国产粗孔硅胶．

試 管 带刻度10毫升磨口試管.

二乙二醇醚 国产,工业用,經減压蒸餾純化而得.

2. 色譜柱的填装

长60厘米柱以5%硫酸为固定液,分析苯酚及間对甲酚用;长120厘米柱以30%二乙二醇醚的水溶液为固定液,用以分析C_6、C_7、C_8各单体酚組成. 填装方法見文献[3].

文献[3]曾提出: 260°前的酚直接用液液色譜-紫外光譜法分析时,邻甲酚含量的分析还存在着問題. 我們在此基础上重点进行了較寬沸程的样品中邻甲酚的定量分析. 从純物質色譜图来看,邻甲酚与3,4-二甲酚仅有部分的分离,而3,4-二甲酚与3,5-二甲酚的一組化合物也仅有部分的分离. 寬沸程样品的色譜图如图2所示. 选用270, 272, 279, 282, 286mμ五个波长对于含有邻甲酚、3,4-二甲酚及3,5-二甲酚、間乙酚、对乙酚的流出物在紫外光譜仪上測定各波长的光密度, 用各純单体酚的消光系数解五元联立方程式求解出邻甲酚在流出物中的浓度, 可寻找出邻甲酚出現的位置,再与对乙酚出現位置对照,証明邻甲酚只与3,4-二甲酚混合. 用在邻甲酚出現的272mμ及286mμ两波长下的光密度和邻甲酚、3,4-二甲酚的消光系数解二元联立方程式, 求出邻甲酚的浓度,再計算邻甲酚的含量.

試驗的結果及試驗的重复性見表3.

由表3結果說明本方法的重复性在1%以内.

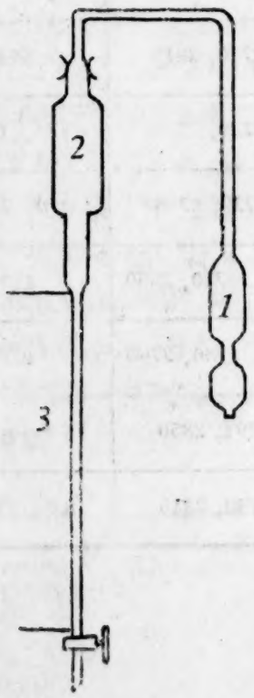


图 1

1——加压用的二联球.
2——盛溶剂部分,容量約600毫升.
3——色譜柱的有效部分,內径均为9毫米. 柱长有60厘米及120厘米两种.

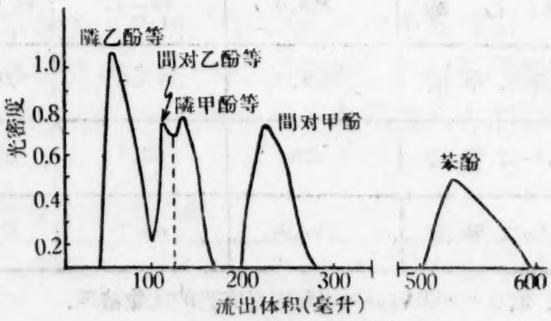


图2 180—230°的酚类混合物的液液色譜图
(色譜柱: 內径9毫米, 长120厘米)

表 3　几种 180～230° 典型样品的分析結果

	1 号样品			2 号样品		3 号样品		4 号样品	
	120厘米柱分析結果	120厘米柱分析結果	60厘米柱分析結果	120厘米柱分析結果	120厘米柱分析結果	120厘米柱分析結果	60厘米柱分析結果	120厘米柱分析結果	120厘米柱分析結果
苯酚	22.4	—	21.6	17.3	—	21.6	21.2	20.4	19.9
邻甲酚	17.4	17.1	—	13.0	—	16.0	—	10.3	—
間甲酚	15.8	15.0	—	18.8	19.1	21.5	—	21.8	—
对甲酚	11.0	12.2	—	11.6	11.2	11.7	—	9.7	—

注：表中数字均为重%，由于样品中不只含有分析出的四个单体酚，因此分析結果的总和不等于 100%.

为了驗証本法的准确性，又进行了对上述样品添加已知量的邻甲酚的試驗，試驗結果見表 4.

表 4　加入已知量的邻甲酚驗証方法的准確度

	分析时取样量(毫克)	添加邻甲酚量(毫克)	分析出的邻甲酚量(毫克)	扣除添加邻甲酚后所得邻甲酚(%)	未添加前邻甲酚(重量%)	偏差(重量%)
1 号样品*	14.2	0.2	2.6	16.9	17.2	0.3
3 号样品	8.2	0.4	1.7	15.8	16.0	0.2

* 样品均同表3.

由上述結果看，本方法的准确度在 0.3% 以内.

(二) 气液色譜法

由于气液色譜本身具有很多优点[4]，近年来发展很快. 我們利用 PE-154B 型自动記录式气液色譜仪进行了低級酚的气液色譜試驗. 曾分别采用仪器本身带有的以及自制的色譜柱，以氢气为冲洗气，来分析低級酚.

1. 自制色譜柱的填装

用中国科学院石油研究所生产的色譜用保温砖[10]为載体. 取 40—60 篩眼粒度的保温砖經盐酸浸 4 小时后用水洗至无氯离子，干燥，在 140° 活化 4 小时，即可作色譜柱的担体，用北京化工研究院生产的苯二甲酸二辛酯[11]为固定液，将固定液溶于五倍的乙醚中与处理好的保温砖混合攪拌，使乙醚揮发. 固定液用量与担体之比为 1:4. 将带有固定液的担体装于玻璃管中(柱长 2 米，内径 4 毫米，外径約 6 毫米). 装紧后在柱两端塞以玻璃絲，使担体固定于柱中即可使用.

2. 試驗用的条件

	自制色譜柱	仪器所带色譜柱
溫度(℃):	150	170
进口压力(大气压):	0.5	1.5
流速(毫升/分):	130	100
样品用量(毫升):	0.005～0.01	0.005～0.01

3. 計算方法

按公式：峯高 × 半高寬/Σ 高 × 半高寬 = 重量百分含量.

試驗結果見表 5—8 及图 3.

表5 气液色譜法分析低級酚的重复性（仪器所带色譜柱）

		流出时間（分）	峯高	半高寬	面积	重量（%）
苯酚	1	11.0	22.3	2.6	58.0	15.7
	2	11.0	10.0	2.2	22.0	14.6
邻甲酚	1	14.3	16.6	3.4	56.5	15.3
	2	14.2	7.2	2.9	20.8	13.9
間，对甲酚	1	17.3	30.6	4.5	137.8	37.2
	2	17.3	12.6	4.5	56.7	37.8
2,4-二甲酚	1	22.3	13.5	5.2	70.2	18.9
	2	22.3	5.5	5.4	29.7	19.8
对乙酚	1	28.0	7.3	6.5	47.4	12.8
	2	28.0	2.7	8.0	21.6	14.5

表6 各种酚在自制色譜柱上的流出时間

	流出时間（分）	相对的流出时間（分）
苯酚	13.2	1.0
邻甲酚	17.0	1.29
間，对甲酚	21.6	1,64
2,4-二甲酚	28.3	2.14
邻乙酚	32.0	2.42
3,5-二甲酚	37.0	2.80
2,3-二甲酚	39.0	2.96
間乙酚	43.0	3.26
对乙酚	46.0	3.48
3,4-二甲酚	50.0	3.79

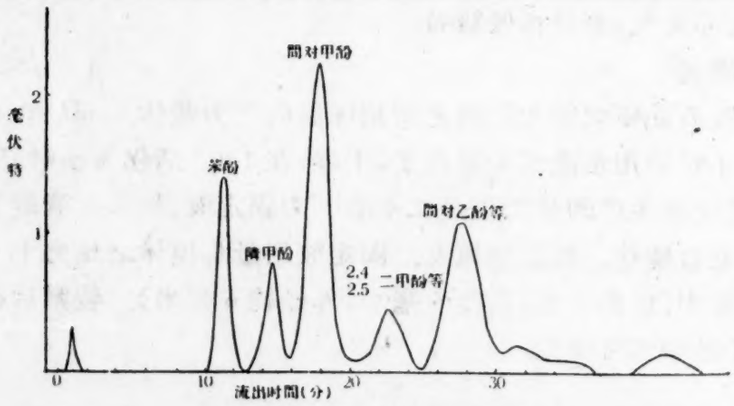


图3 低級酚的气液色譜图

表7 用已知物試驗方法的准確度（自制色譜柱）

	苯酚	邻甲酚	对甲酚	2,4-二甲酚	2,5-二甲酚	3,5-二甲酚，对乙酚，3,4-二甲酚		
配制浓度（重量%）	17.5	11.0	18.6	13.1	9.3 (22.4)	10.2	9.3 (30.5)	11.0
測定浓度（重量%）	16.8	9.3	20.4	24.2		28.5		
偏差（重量%）	−0.7	−1.7	+1.8	+1.8		−2.0		

表 8　用已知物驗証方法的准確度（仪器所带色譜柱）

	苯　酚	邻甲酚	对甲酚	2,5-二甲酚
配制浓度（重量%）	23.9	25.9	41.2	8.9
測定浓度（重量%）	24.6	26.5	40.7	7.7
偏　差（重量%）	+0.7	+0.6	−0.5	−1.2

由以上結果看来，方法的重复性在 2% 以內，方法的准确性也在 2% 以內．自制柱的效率不如仪器所带的好，可能是由于載体的粒度較大，固定液还不够理想的緣故．

（三）精餾与紅外光譜法

精餾与紅外光譜法联合分析低級酚成熟較早[1,2]．定性分析的結果也較可靠．我們使用的仪器是 H-800 Hilger 公司出品的紅外分光光度計．以环己烷为溶剂．选用的操作条件为：接受器灵敏度为 3，稳定为 4，狹縫自动控制：40，狹縫：在 5000cm^{-1} 为 0.1 毫米，液槽厚度：約 0.2 毫米．精餾塔的內径为 1.3 厘米，长 120 厘米，內装录音鋼絲制的 1.2 毫米大小的三角填料，外有鍍銀眞空保温套管，用眞空泵減压，用硫酸控制压力，容量为 500 毫升．精餾时回流比为 40:1 左右，压力为 20 毫米．

我們将撫順煤焦油迴流焦化后抽出的酚在 20 毫米下进行精餾，所得結果見图 4．在各窄餾分紅外光譜測定之前，首先測定各純单体酚溶于环己烷的光譜图（溶液浓度为2—4重量百分含量）．按照尽量減少干扰的原則选出各測定点（見表 2），并在各測定点求出各純单体酚的消光系数．在上述选定的測定点測定已知混合物的透过率，由透过率换算成光密度，用联立方程式求解的方法計算出各物的浓度．比較已知含量与測定結果可看出方法的准确度，見表 9．上述精餾的窄餾分配制成一定的环己烷溶液，測定溶液的紅外光譜．由沸程及光譜图可以鑑定某种酚的存在，然后再用表 2 所示的測定点計算出光密度，以便求出各窄餾分中各单体酚的含量．

由表 9 来看，紅外光譜法測定准确度在 2% 以內．

撫順煤焦油迴流焦化后抽出的酚經精餾后各窄餾分的紅外光譜分析結果及

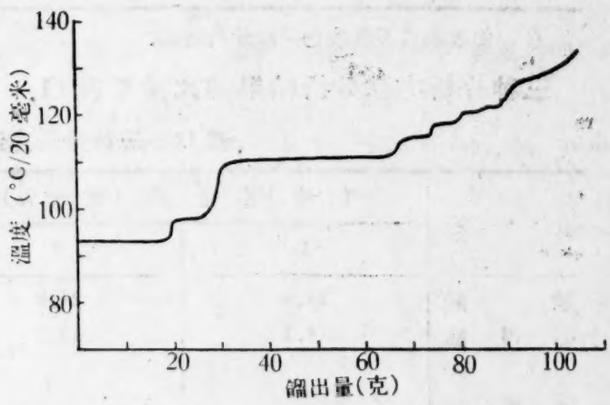


图 4　撫順煤焦油回流焦化后抽出的酚的精餾曲綫

表 9　用已知混合物驗証紅外光譜法分析的准確度

	苯　酚	邻甲酚	总　和
配制浓度（克溶質/100 克溶液）	1.24	1.09	2.33
測定浓度（克溶質/100 克溶液）	1.20	1.06	2.26
配制浓度，两者相对百分比	53.2	46.8	100.0
測定浓度，两者相对百分比	53.1	46.9	100.0
測定浓度（重量百分比）	51.5	45.5	97.0

气液色譜分析結果的比較見表 10.

表 10 撫順煤焦油迴流焦化后抽出的酚中低級酚的紅外光譜分析結果

原粗酚: 259.47 克

名 称	苯酚餾分	邻甲酚餾分	中間餾分 1	間,对甲酚餾分	中間餾分 2	2,4-及 2,5-二甲酚餾分
餾分編号	1~4	5~6	7~10	11~17	18~19	20~21
沸 程 (℃/20毫米)	93~95	98~99	102~109	110~111	111~114	115
苯 酚	81.3 (84.5)	9.1 (11.1)				
邻 甲 酚	18.7 (15.5)	70.0 (88.9)	63.1 (50.0)			
間 甲 酚		12.5 —	14.7 >(45.1)	49.5	27.4 >(54.2)	>(3.8)
对 甲 酚		8.1 —	8.0	43.0	27.0	
2,6-二甲酚				7.4		
2,4-二甲酚					23.0 (45.8)	50.6 >(96.2)
2,5-二甲酚					9.6	17.6
总 計 %	100 (100)	99.7 (100)	85.8 (95.1)	(99.9) (100)	87.0 (100)	68.2 (96.2)

( )內数字代表气液色譜法分析結果.

三种分析方法分析結果的比較見表 11.

表 11 三种分析方法分析結果的比較

	气液色譜法 (重量%)		液液色譜紫外光譜法		紅外光譜法
	1	2	(重量%)		(重量%)
苯 酚	24.2	24.9	23.4		23.9
邻 甲 酚	14.1	16.2	14.7		16.0
間 甲 酚	46.6	47.5	22.1	43.4	24.0
对 甲 酚			21.3		20.0 } 44.0
2,6-二甲酚			1.8	45.2	—
2,4-二甲酚	15.1	—	6.7	13.1	6.0
2,5-二甲酚			3.4		2.3
邻 乙 酚			3.0		—
总 和	100.0	—	96.4		92.2

分析的样品是撫順煤焦油回流焦化后抽出的酚在 20 毫米水銀柱压力下精餾得到的 115° 以前的餾分 (表 10 中 1~21 号餾分). 表 11 中气液色譜法 (1) 及液液色譜法是对

1—21 号各餾分合并后測定的結果；气液色譜法 (2) 及紅外光譜法是由表 10 所列各窄餾分分析的数据經計算后而得.

結　論

1. 比較了三种分析低級酚的方法，即：气液色譜法，液液色譜-紫外光譜法，精餾-紅外光譜法. 对于这三种方法曾用已知物驗証，最大絕对誤差在 2% 以內. 几种方法用同一样品进行比較时，最大絕对誤差在 2% 以內.

2. 液液色譜-紫外光譜法是一个比較經济快速的方法. 我們用此法进行了寬沸程样品分析，特别着重于邻甲酚的定量，采用添加已知物的方法証明准确度可在 1% 以內.

3. 以气液色譜法分析样品时，用 PE-154B 型仪器所带的色譜柱，半小时可完成一个分析. 使用自制色譜柱时完成一个分析須用一小时，如果对固定液及載体再加以改进有可能縮短分析时間. 因此气液色譜法可以作为快速簡易的分析方法推广.

4. 精餾-紅外光譜法所用仪器較貴，分析也較費时，但由于紅外光譜的特征吸收高峯較多而銳利，有可能进行比較复杂餾分的分析，因此适用于 C_8 以上或高級酚的分析.

参　考　文　献

[1] Fair, F. V. & Friedrich, R. J., *Anal. Chem.*, **27**, 1886(1955).
[2] Friedel, R. A., Pierce, L. & McGovern, J. J., *Anal. Chem.*, **22**, 418(1950).
[3] 中国科学院石油研究所、煤炭研究室研究报告集刊，第 3 集，24 (1958).
[4] Фукс, Н. А., *Усп. хим.*, **25**, 845(1956); 燃料研究譯报，№3, 174(1957).
[5] Janák, J. & Komers, R., In D. H. Desty: "Gas Chromatography 1958", p. 343, Butterworths Scientific Publ., London, 1958.
[5a] Janák, J. & Komers, R., *Collection of Czechoslov. Chem. Commun.*, **24**, 1492(1959).
[6] Karr, C., Jr., Brown, P. M. et al., *Anal. Chem.*, **30**, 1413(1958).
[7] 陆婉珍等，(3)利用自动記录色譜仪进行酚类、醇类、烴类的快速分析，石油科学研究院石油研究簡訊，1958 年第 2 期.
[8] 几个单元酚的合成，武汉大学学生 1958 年在中国科学院石油研究所进行的毕业論文.
[9] Дирихс, А. и Кубичка, Р., "Фенолы и основания из углей", стр. 276, Гостоптехиздат, М., 1958.
[10] 中国科学院石油研究所、煤炭研究室研究报告集刊，第 3 集，48(1958).
[11] 北京化工研究院，苯二甲酸二辛酯的合成.

STUDIES ON THE METHODS OF ANALYSIS OF LOW-BOILING PHENOLS

HUANG HSIN-FEN, YU GUANG-YONG & CHANG YUN-FEN

(*Research Institute of Petroleum Science, Ministry of Petroleum Industry*)

ABSTRACT

Low-boiling phenols in low-temperature coal tar are important chemical raw materials. For the identification and determination of the individual phenol boiling below 210°C in the low temperature coal tar, the methods of gas chromatography, liquid-liquid chromatography followed by ultra-violet analysis and fractional distillation followed by infrared analysis were evaluated and compared. For the same sample, the maximum deviation derived by these three methods was all within 2%. Although the first method was the most rapid one, but the last two gave more comprehensive results. For example, with the gas chromatography method, *m*-cresol, *p*-cresol and 2,6-xylenol could not be separated, but with the last two methods the composition of each isomer could be determined.

第5卷 第2期　　燃 料 学 报　　Vol. 5, No. 2
1960 年 4 月　　ACTA FOCALIA SINICA　　April, 1960

頁岩油催化裂化的研究IV.*
天然油、飽和烴及頁岩油的氮中毒作用

鄭領英　蕭光琰**
(中国科学院石油研究所)

提　要

研究了十一种氮化合物对玉門脫腊重柴油、酸洗撫順頁岩輕油、十六烷及十氫萘等五种油料的中毒作用. 主要目的在于考察不同系氮化合物对不同裂化进料油的中毒作用.

結果发現吡啶系与吡咯系氮化合物对于五种油料的裂化活性与选择性的影响与前两报結果相似,但与前不同的是两系氮化合物的毒性之間却不存在独立而可加的現象.此两系氮化合物的中毒曲綫也有所不同: 吡啶系使裂化活性成指数关系下降, 然而吡咯系却使其直綫下降. 此外还发現吡啶系中毒对天然油与頁岩油的裂化选择性(裂化产品的碳数分布)的影响也不同.

根据这些結果, 提出了两种活性中心及两种中毒机理的模型. 以此模型可以解释本报告及前数报中的所有主要結果.

导　言

由第Ⅱ报[1]的結果发現, 酯硷、吡咯和腈等三类氮化合物对撫順二号輕質頁岩油的裂化活性(以汽油收率表示)具有独立而可加的毒性,但在裂化选择性方面(以裂化輕产品的碳数分布表示),仅酯硷对其有显著影响. 这些具有实际及理論上意义的現象是否同样存在于氮化合物对天然油、加氫精制脫氮后頁岩油和飽和烴的催化裂化中毒作用中,則尙未知. 因此, 本工作的目的是: 进一步考察酯硷及某些有机純氮化合物对玉門脫腊重柴油(以下簡称玉門油)、飽和烴以及經淡硷、淡酸、浓酸洗滌后的撫順二号輕油(以下簡称酸洗油) 催化裂化的中毒效应及其間的相互关系. 两种油料及飽和烴的性質見表1及2. 酸

表1. 玉門油及酸洗油的性質

項目 \ 油样		玉門油	酸洗油
比重 (室溫)		0.839	0.843
元素氮含量 (重%)		0.05	0.3
元素硫含量 (重%)		0.05	0.5
*族組成(体%)	飽和烴	90	20
	烯烴	0	50
	芳烴	10	30
餾分范围		260～400℃	280～390℃

* 分析誤差为±5%.

* 1958年10月19日收到.
** 参加工作者有金小立、陈振初、蔣桂兰、楊凤恩、步云海等.

洗油虽仍含有腈类氮和硫化合物，但对硅鋁催化剂的毒性已很小．它与玉門油的主要裂化性能差别在于烯烴与飽和烴的含量方面．所以研究此二种油料及飽和烴的中毒情况，有可能闡明一些烯烴类不稳定化合物的中毒作用及上述第Ⅱ报中所提出的問題．同时，

表2．十六烷和十氫萘的規格

項目 \ 油样	十六烷	十氫萘
产地	英国 Coltd 公司	德国 E. Merck 公司
n_D^{20}	1.4700	1.4342
沸点	186～188℃	275℃
顏色	透明无色	透明无色

因加氫精制后頁岩油的烯烴含量甚少，其族組成及裂化性質与未經处理的頁岩油不同，而和玉門油相接近．因此从本报告結果亦应有可能推測加氫后頁岩油的中毒情况[2]．

本报中所用催化剂皆为苏联工业用共胶法低鋁硅鋁，其物化性質見表3．

表3．苏联共胶低鋁硅鋁的物化性質

Al_2O_3 含量(重%)	表面积(米²/克)	孔隙度(毫升/克)	平均孔径(Å)	眞比重	假比重	表面酸性(NH_4^+交換pH值)
9.6	400	0.49	34	1.90	1.27	5.0

实驗部分

本报告中絕大部分的实驗及計算方法皆与第Ⅰ、Ⅱ报中相同．仅其中飽和烴的裂化产品碳数分布中 C_5～C_9 和 C_5～C_{11} 餾分系用一个具有30～40理論塔片的双重玻璃套管型精餾柱分割，C_{10} 或 C_{12} 以后用恩氏蒸餾分割．十氫萘和十六烷的油收率系指 C_5～186°C 或 C_5～275°C 餾份对进料的重量百分比．

(一) 氮化合物对裂化活性的影响

1. 不同类别氮化合物的毒性

首先我們考察了具有不同碱性、极性、分子量及分子結构的十一种氮化合物对玉門油催化裂化活性的中毒情况(見表4)．在进料中元素氮含量为0.2%及在450℃，反应时間为半小时，体积空速为1的裂化条件下，发現：碱性氮化合物的毒性之間有很大差别；只是具有共軛結构的碱性杂环氮化合物对活性的毒性才比較大；而当結构相似时，則毒性随分子量增加而增大[3,4]；頁岩油中醋碱的毒性介于喹啉和α-甲基喹啉之間．

其次，将某些氮化合物分别加入十氫萘和十六烷中，在480℃、空速6.8克分子/升/小时、时間1小时及催化剂用量为50毫升的条件下进行裂化試驗（飽和烴皆用此裂化条件）．結果如表5及6所示，它們对飽和烴毒性大小的順序基本上与玉門油的結果相似．

又将十氫萘和十六烷各按50%克分子百分比配成混合烴，分别在无氮和0.1N重%喹啉存在下进行裂化，以考察其活性和选择性的中毒情况．从表7的結果可見，实驗所得

表 4. 0.2%含量(对进料的元素氮含量，下同)的不同氮化合物对玉門油裂化性能的影响

結果 \ 氮化合物		未加毒	腈	β-萘胺	六氫化吡啶	吡咯	吲哚	吡啶	2-甲基吡啶	三甲基吡啶	喹啉	酪硷	2-甲基喹啉
油收率(体%)		45	42	40	40	39	35	33	33	30	27	24	21
轉化率(重%)		56	54	51	49	49	44	44	43	39	35	32	30
气比重(空气=1)**		1.54	1.51	1.41	1.45	1.49	1.39	1.40	1.40	1.34	1.39	1.32	1.20
物料平衡(重%)	液收率	83	84	85	84	86	87	86	87	87	88	87	88
	气收率	11	10	10	10	9	8	8	8	7	6	7	6
	焦收率	4	4	4	4	4	3	3	3	3	3	—	3
	損失	2	2	1	2	1	2	3	2	3	3	—	3
族組成(体%)	飽和烴	70	66	63	66	64	65	59	62	63	62	56	60
	烯烴	8	13	15	12	15	14	19	17	16	17	20	19
	芳烴	22	21	22	22	21	21	22	21	21	21	24	21
*阻抑率		0	7	11	11	13	22	27	27	34	40	47	54
碳数分布相对克分子百分比	H_2	2.9	3.3	5.4	4.3	4.1	4.6	4.5	4.6	5.2	9.2	8.9	13.2
	C_1	3.8	4.0	5.4	4.3	3.9	5.0	5.0	5.3	5.1	4.7	6.7	5.1
	C_2	5.5	4.0	3.9	3.5	3.2	4.5	3.8	4.4	2.9	3.8	4.3	3.6
	C_3	11.9	10.7	12.2	11.9	11.6	10.9	14.5	12.7	9.9	12.6	12.3	11.0
	C_4	22.8	23.3	22.3	21.1	22.3	20.7	20.6	20.8	19.6	19.9	21.0	18.7
	C_5	15.2	15.5	15.4	16.4	16.7	16.4	16.4	14.3	17.3	17.5	15.1	15.2
	C_6	10.4	9.9	7.7	8.5	8.9	8.9	10.8	7.3	13.5	8.2	8.0	7.8
	C_7	6.8	9.7	7.5	8.5	6.3	7.8	7.7	7.1	7.4	7.0	5.7	6.3
	C_8	5.4	5.7	5.2	5.6	6.4	6.5	6.7	6.7	5.7	6.0	5.0	5.1
	C_9	6.4	5.6	6.0	6.2	5.6	6.1	3.7	6.3	5.0	5.2	5.0	5.3
	C_{10}	4.6	4.7	5.1	5.9	5.8	5.7	5.0	6.7	5.1	4.5	4.5	4.6
	C_{11}	4.6	4.6	4.0	4.0	5.1	4.6	5.2	4.0	3.6	3.2	4.0	4.2

* 阻抑率 $=\frac{\text{未加毒油收率}-\text{加毒后油收率}}{\text{未加毒油收率}}\times 100\%$.

** 气比重是以空气为标准而計算的，以下皆同.

注：腈 (RCN) 是指 $R=C_8\sim C_{12}$ 的直鏈飽和混合腈，淡黃色液体，沸程約 200～300℃，由本組与本所頁岩油室合作制得，下同.

的轉化率、油收率以及气、焦收率等均与按照两种烴裂化性能的可加性規則所得的計算值(从純十氫萘和十六烷的数据各半相加而得)相符. 这說明在裂化时两者互不干扰，其裂化活性正如文献[5]所述确具有可加性現象. 此外在裂化选择性方面也发現有可加現象，这是 *Greensfelder* 等过去所未提及的. 但当混合烴中加入 0.1%喹啉后，則发現轉化率远較計算值大，不过选择性的差别却仍不大(C_3 例外，可能是因为 C_3 分析誤差較大之故). 其族組成在加氮后的变化与十六烷相接近而与十氫萘不同. 可見当氮化合物存在时，二者之間却是起了一定的干扰作用[5,6].

2. 不同氮含量对玉門油、飽和烴及酸洗油的影响

为了瞭解純氮化合物含量对裂化活性的影响，将喹啉、吡啶、酪硷、吲哚、吡咯及喹啉加吲哚的混合物等氮化合物加入玉門油、飽和烴或酸洗油中，配成含有各种氮化合物而且氮含量不同的进料，并进行裂化性能的考察. 其主要結果如图 1、2、3 及表 8、9、14 所示：

表5. 不同氮化合物对十氢萘裂化性能的影响

結果 \ 氮化合物		未加氮	0.1重%吲哚	0.1重%撫順二号輕油	0.1重%酪硷	0.1重%喹啉	0.1重%吲哚+0.1重%喹啉
轉化率重%		36	22	20	13	12	10
油收率重%		23	15	12	9	8	7
C_5～C_9 重%		14.3	7.1	6.7	4.5	3.4	2.2
C_{10}～186℃重%		8.7	7.4	5.0	4.4	4.7	4.4
气收率重%		13	7	7	4	3	3
焦收率重%		0.8	0.7	0.7	—	0.5	0.6
气比重		1.31	1.28	1.20	1.07	0.93	0.79
碳数分布相对克分子百分比	H_2	11	12	14	17	28	33
	C_1	4	4	5	6	2	3
	C_2	5	5	8	7	5	5
	C_3	19	20	19	17	16	14
	C_4	28	28	25	22	23	21
	C_5	7	2	6	9	2	1
	C_6	9	8	4	7	4	2
	C_7	9	11	8	7	10	10
	C_8	5	6	5	5	7	5
	C_9	3	3	4	2	3	2
族組成(体%)	飽和烃	58	62	61	64	70	75
	烯烃	4	7	8	9	5	6
	芳烃	38	31	31	27	25	19

中毒曲綫基本上可分为二种类型. 一类是以喹啉为代表的吡啶系化合物（其中包括吡啶和酪硷等），无論对玉門油、飽和烃或酸洗油等，均先使其油收率与轉化率等成指数下降，即开始先迅速下降，然后在氮含量 0.3～0.4% 以后漸漸趋平(如图 1、2 等). 另一类为吡咯型的中性而易起迭合作用的氮化合物，它們在氮含量 0.7% 以下时使油收率等成直綫下降的关系(如图3). 吲哚基本上属于吡咯类型，但并不完全成直綫下降(数据从略)；可能是由于其中少量吲哚在裂化过程中轉化为硷性氮化合物之故[7].

焦收率的变化在喹啉及吡啶中毒时随氮含量增加而有些下降. 这与頁岩油中的氮化合物結果相反，大概是由于頁岩油中氮化合物有較高度不稳定性而易于成焦之故.

汽油族組成的变化除十氢萘外，皆随中毒程度的加深而烯烃上升，飽和烃减少，芳烃基本不变. 十氢萘則相反，随毒性增加，裂化产品中的飽和烃不断增加，芳烃相应减少，而烯烃含量則变化不大. 这可能与十氢萘的一些二次反应(例如氢轉移)的較特别中毒情况有关.

3. 氮化合物間毒性的关系

为了了解不同类别的純氮化合物当共同存在时，对裂化的中毒作用是否具有如第二报所云的独立而可加的現象，我們以純喹啉代替酪硷，純吡咯代替吡咯类，RCN 代替腈类，并各按其在頁岩油中的元素氮含量(酪硷 0.7%，吡咯类 0.2%，腈类 0.2%)加入玉門油中，配成与文献[1] 表 1 中相应的八种油样，然后进行裂化性能的試驗. 結果（見表 10）发現其毒性之間并无可加性現象. 当喹啉存在时，再加入吡咯或 RCN，油收率不再降低.

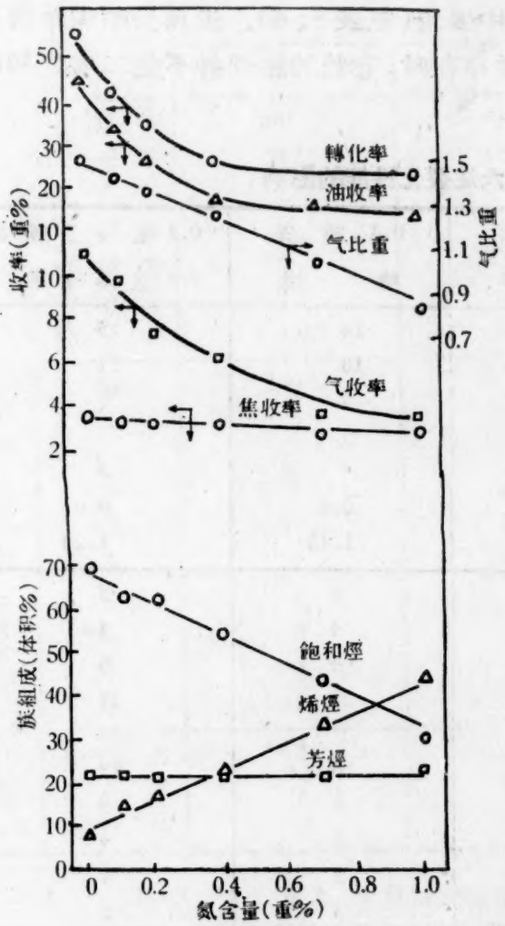


图 1　玉門油加喹啉的中毒曲綫

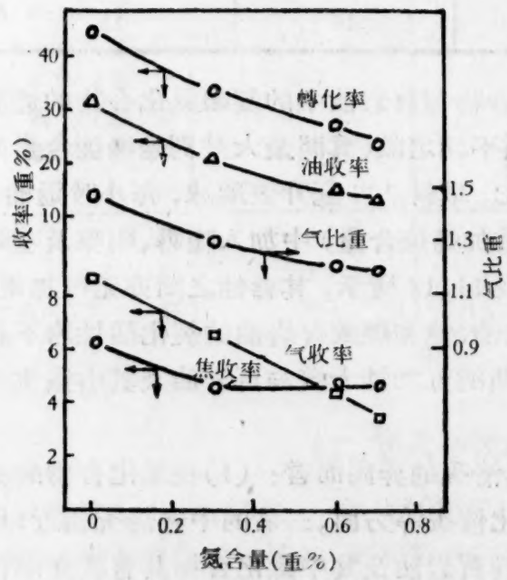


图 2　酸洗油加喹啉的中毒曲綫

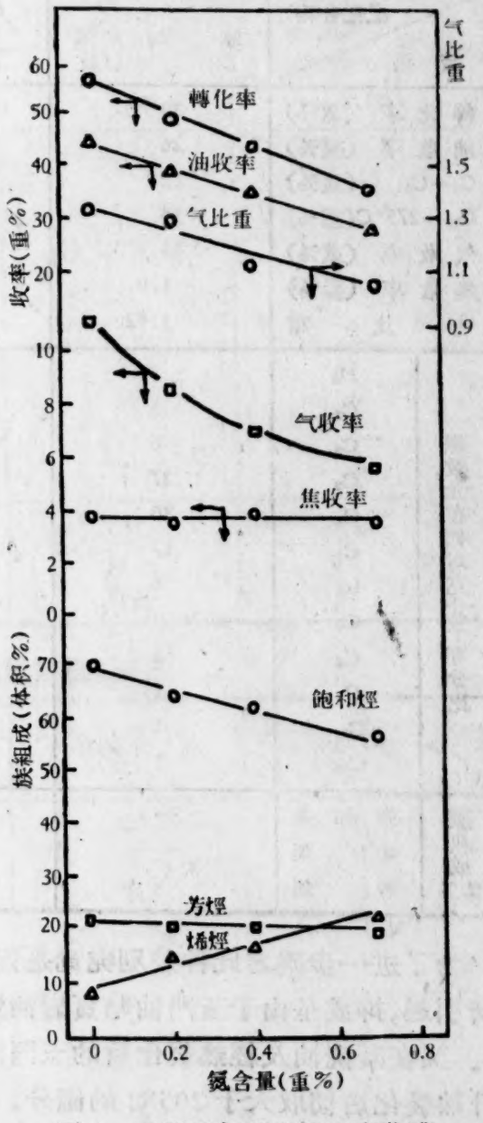


图 3　玉門油加吡咯的中毒曲綫

而含有吡咯与含有吡咯及 RCN 油料的裂化活性也极接近.

类似結果也同样在十氢萘和十六烷的裂化中发現(見表5、6). 虽然当吲哚单独存在时強烈抑止其裂化的进行,但当吲哚与喹啉同时存在时,它們的毒性并不是二者之和而基本上只等于喹啉的毒性.

表6. 不同純氮化合物对十六烷裂化性能的影响

結果 \ 氮化合物		未加氮	0.1 重% 吲哚	0.1 重% 喹啉	0.1 重% 吲哚加 0.1 重% 喹啉
轉化率 (重%)		39	17	14	15
油收率 (重%)		26	11	10	11
C_5~C_{11} (重%)		12	8	5	5
C_{12}~275°C(重%)		14	3	5	6
气收率 (重%)		13	6	4	3
焦收率 (重%)		1.0	0.6	0.6	0.6
气比重		1.42	1.39	1.18	1.26
碳数分布相对克分子百分比	H_2	3	5	9	5
	C_1	5	4	4	4
	C_2	6	5	4	5
	C_3	27	22	20	17
	C_4	30	27	27	24
	C_5	17	17	16	18
	C_6	6	8	6	9
	C_7	3	3	3	4
	C_8	1	2	3	4
	C_9	1	2	3	4
	C_{10}	1	2	2	3
	C_{11}	1	3	3	3
族組成(体%)	飽和烃	—	47	32	31
	烯烃	—	38	50	57
	芳烃	—	15	18	12

为了进一步确定此种差别究竟是因純氮化合物与頁岩油中的复杂氮化合物的性質不同所引起,抑或是由于玉門油与頁岩油烃类性質不同之故(其間最大差别是烯烃含量的不同). 又在酸洗油及經热裂化后的玉門油(600℃, 填料 200 毫升玻璃球, 每小时通油 300 毫升热裂化后切取大于 205℃ 的餾分, 目的是增加烯烃含量)中加入喹啉、吲哚及喹啉和吲哚的混合物,再进行催化裂化試驗. 結果如表 11、12 所示, 其毒性之間亦无可加現象. 因此,对上述各种純氮化合物来說, 它們对天然油、飽和烃或頁岩油的裂化活性均不存在独立而可加的毒性. 由此可見, 氮化合物毒性間的可加性大概与頁岩油及其中氮化合物的特殊性質有关.

总之, 就玉門油、酸洗油及飽和烃的氮中毒情况的异同而言: (1)在氮化合物的毒性順序,中毒曲綫形状及族組成(十氢萘例外)变化情况等方面,三者的中毒情况相近,且与未經酸洗頁岩油的情况亦大同小异. (2) 未处理頁岩油及其中氮化合物具有独立而可加的毒性,并且裂化焦含量随毒性而增加, 但当上述三类油料中加入純氮化合物时, 并不发

表 7. 十六烷和十氫萘混合烴的裂化性能

		未加氮		加 0.1% 喹啉	
		实驗值	計算值	实驗值	計算值
轉化率重%		36	38	27	13
C_5～C_9 重%		10	12	3	4
C_{10}～196° 重%		4	—	4	—
196～275° 重%		9	—	16	—
气收率重%		12	13	4	3
焦收率重%		0.7	0.9	0.4	0.6
气比重		1.32	1.36	1.07	1.05
碳数分布相对克分子百分比	H_2	9	7	18	19
	C_1	5	4	3	3
	C_2	5	6	5	5
	C_3	25	23	21	18
	C_4	29	29	23	26
	C_5	9	14	18	9
	C_6	8	8	5	5
	C_7	6	4	3	6
	C_8	3	3	2	4
	C_9	2	2	2	3
族組成(体%)	飽和烴	61	—	71	51
	烯烴	7	—	12	27
	芳烴	32	—	17	22

表 8. 十氫萘的裂化性質与喹啉含量的关系

加氮量 / 裂化产品		未加氮	0.1% 喹啉	0.3% 喹啉	0.6% 喹啉
轉化率重%		36	12	6	5
油收率重%		23	8	4	4
C_5～C_9 重%		14.3	3.4	1.3	0.4
C_{10}～186°C 重%		8.7	4.7	2.5	3.3
气收率重%		13	3	2	1
焦收率重%		0.8	0.5	0.5	0.5
气比重		1.31	0.93	0.67	0.57
族組成(体%)	飽和烴	58	70	77	81
	烯烴	4	5	4	2
	芳烴	38	25	19	17

生这些現象.

(二)氮化合物对裂化选择性的影响

根据第Ⅱ报[1]的結果，不同轉化率对頁岩油裂化产品碳数分布的影响很少. 我們又将不同温度下裂化的玉門油，飽和烴及加氮后飽和烴的裂化产品碳数分布进行比較，結果发現温度影响亦甚小. 再比較十氫萘在高鋁硅鋁（規格見文献[1]）和共胶低鋁硅鋁上的

表9. 十六烷的裂化性質与喹啉含量的关系

裂化产品 \ 加氮量		未加氮	0.05% 喹啉	0.1% 喹啉	0.3% 喹啉
轉化率重%		39	15	14	17
油收率重%		26	11	10	14
C_5~C_{11} 重%		12	7	5	3
C_{12}~275°C重%		14	4	5	11
气收率重%		13	4	4	2
焦收率重%		1.0	0.6	0.6	0.5
气比重		1.42	1.27	1.18	0.83
族組成(体%)	飽和烴	—	34	32	28
	烯烴	—	48	50	53
	芳烴	—	18	18	19

表10. 含有不同氮化合物的玉門油的裂化性能

結果 \ 氮化合物		未加氮	0.2% RCN	0.2% 吡咯	0.2% RCN 0.2% 吡咯	0.7% 喹啉	0.7% 喹啉 0.2% RCN	0.7% 喹啉 0.2% 吡咯	0.7% 喹啉 0.2% 吡咯 0.2% RCN
油收率,体%		45	41	39	39	16	16	16	15
轉化率,重%		56	54	49	48	26	24	24	24
气比重		1.54	1.51	1.49	1.46	1.02	0.96	0.96	0.96
物料平衡(重%)	液收率	83	84	86	87	90	92	92	92
	气收率	11	10	9	8	4	3	3	3
	焦收率	4	4	4	3	3	3	3	3
	損失	2	2	1	2	3	2	2	2
族組成(体%)	飽和烴	70	66	64	64	44	42	39	37
	烯烴	8	13	15	15	34	36	39	42
	芳烴	22	21	21	21	22	22	22	21

表11. 含有不同氮化合物的酸洗油裂化性能

結果 \ 氮化合物		未加氮	0.2% 吲哚	0.7% 喹啉	0.2% 吲哚加 0.7% 喹啉
油收率,体%		33	27	13	13
轉化率,重%		47	42	24	22
气比重		1.50	1.49	1.19	1.18
物料平衡(重%)	液收率	82	83	89	90
	气收率	9	8	3	3
	焦收率	7	7	5	5
	損失	2	2	3	2

裂化产品的碳数分布,二者也相当接近. 因此認为,第I报中所提关于碳数分布的改变主要是由于氮化合物存在而引起的推論同样适用于玉門油及飽和烴.

1. 不同类别氮化合物对玉門油的影响

(1) 純氮化合物和醋硷等对玉門油的影响 为了观察各种不同性質氮化合物对裂化

表 12. 含有不同氮化物的热裂化后玉門油裂化性能

結果 \ 氮化合物		未加氮	0.2% 吲哚	0.7% 喹啉	0.2% 吲哚加 0.7% 喹啉
油收率，体%		33	28	14	14
轉化率，重%		49	42	25	23
气比重		1.47	1.39	1.06	1.04
物料平衡(重%)	液收率	78	84	88	89
	气收率	10	8	5	5
	焦收率	9	7	5	5
	損失	3	1	2	1

选择性的影响，并与硫及 Na^+ 的毒性比較，将裂化产品的碳数进行了分析，結果如表 4 所示，一般碱性弱、毒性小的氮化合物(如 RCN、β-萘胺、吡咯等)，当其氮含量在 0.2% 时，基本上对碳数分布沒有影响．其他則随毒性增大而 C_3、C_4 高峯下降亦多．一般的碱性氮化合物当其在油中含量只有 0.2% 时，使 C_1 及 C_2 增加不多（因玉門油中不含烯烴而无热裂化之故），C_4 高峯下降 3～4 个单位(相对克分子百分比)，而氫含量却有明显的上升．

文献[8]曾談到鈉离子对硅鋁催化剂中毒属于非选择性类型．我們将在經鈉离子中毒后的催化剂上玉門油裂化的产品也进行了分析．結果表明(表 13)，鈉离子虽使油收率下降甚多，但产品的碳数分布却并无显著变化，这也說明了用碳数分布来分辨选择性与非选择性中毒的可靠性．

表 13. 不同毒物及加毒方法对玉門油裂化性能的影响

結果 \ 加入毒物		直接加入 0.2 重% 噻吩（元素硫含量）	气相吸附喹啉 約 0.04 毫克/克催化剂	NaCl 浸漬后 催化剂鈉含量約 1%
油收率，体%		45	26	36
轉化率，重%		56	31	43
气比重		1.46	1.00	1.37
物料平衡(重%)	液收率	83	93	89
	气收率	10	3	8
	焦收率	4	2	1
	損失	3	2	2
碳数分布相对克分子百分比	H_2	—	12.9	5.3
	C_1	—	5.0	6.7
	C_2	—	3.8	3.9
	C_3	—	12.1	15.3
	C_4	—	15.0	22.3
	C_5	—	8.8	11.9
	C_6	—	6.9	10.6
	C_7	—	7.9	6.9
	C_8	—	8.4	6.1
	C_9	—	5.9	4.6
	C_{10}	—	7.9	3.3
	C_{11}	—	5.4	3.1

用氮化合物预先处理催化剂(在450℃下用CO_2把喹啉蒸汽带入催化剂床层,至使所吸附量等于油料的0.2%)后,无論活性或选择性,都远較以同量氮化合物直接加入油料中时的中毒情况严重;这与文献[3]的結果相符,也为减少頁岩油裂化时氮毒性指出一途径.0.2%噻吩的存在对裂化产品并无影响,这可能是由于噻吩硷性弱吸附量少之故.

(2) 几种氮化合物共存时对玉門油的影响 将上述表10中含有喹啉、吡咯、RCN及其共存时的七种玉門油的裂化产品进行碳数分析,結果如图4所示.基本上与第Ⅱ报[1]的結果相似,亦成两个系統,不含喹啉油样裂化产品的碳数分布改变不大,而加入喹啉后,C_3、C_4高峯都从23下降到16附近.

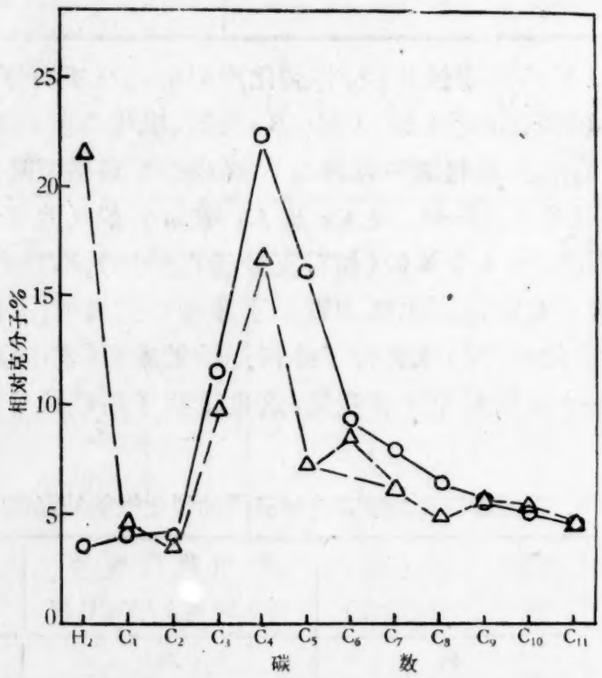


图4 玉門油加氮化合物后裂化产品碳数分布平均趋向
○……无氮,含腈,含吡咯及含吡咯加腈时之平均值.
△……含喹啉,含喹啉加腈,含喹啉加吡咯及含喹啉加吡咯又加腈时之平均值

2. 不同氮含量对玉門油及頁岩油的影响

为了进一步考察不同氮含量对裂化选择性的影响,对各种中毒曲綫試驗所得裂化产品进行了碳数分布的分析,主要結果如图5、6、7、8及表14所示;基本上有三种类型:

(1) 以喹啉为代表的硷性氮化合物(包括吡啶及醋硷)对玉門油裂化选择性的影响是随着氮含量的增加(在0.1~1%范围内),碳数分布的C_3、C_4高峯不断下降(图5).

(2) 吡咯在氮含量0.7%以下时,对玉門油裂化产品的碳数分布C_3、C_4高峯沒有显明影响,吲哚則在0.4%以后下降才較明显(图6、7).

(3) 不同含量的喹啉和醋硷对酸洗油裂化选择性的影响与玉門油有所不同.在开始加入这类氮化合物时,其C_3、C_4高峯也如玉門油一样迅速下降,但当氮含量达0.3%左右时,就变化甚小了(图8).

上述結果說明,不仅不同性質的氮化合物对裂化选择性有不同的影响,而且这些影响

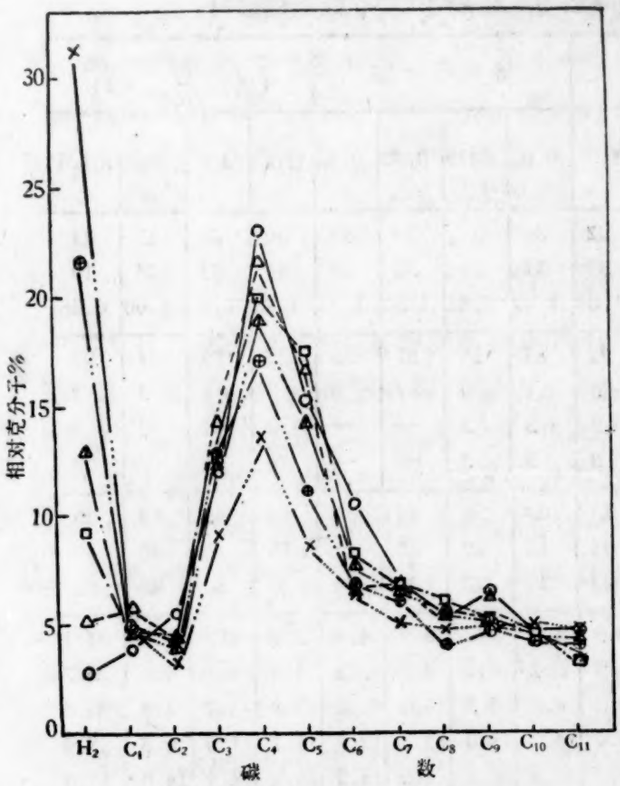


图 5　玉門油加喹啉后裂化产品的碳数分布
○——无喹啉；　△——加 0.1% 喹啉；
□——加 0.2% 喹啉；　△——加 0.4% 喹啉；
⊕——加 0.7% 喹啉；　×——加 1.1% 喹啉.

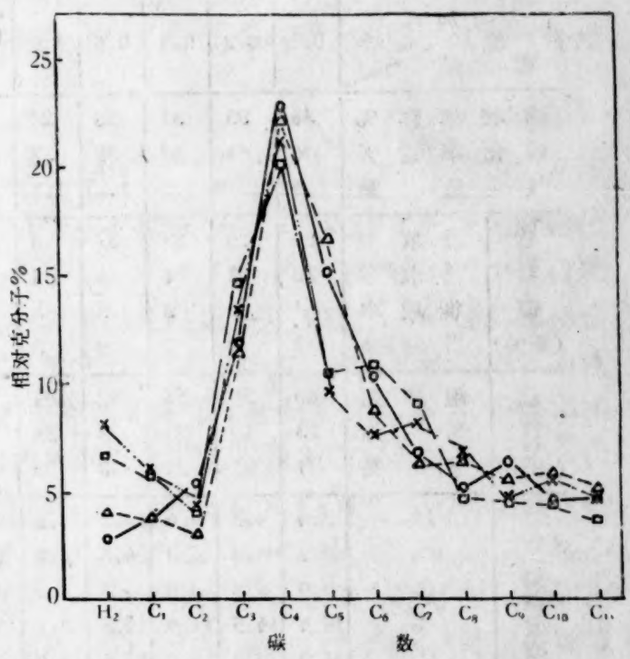


图 6　玉門油加吡咯后裂化产品的碳数分布
○——无吡咯；　△——加 0.2% 吡咯；
×——加 0.4% 吡咯；　□——加 0.7% 吡咯.

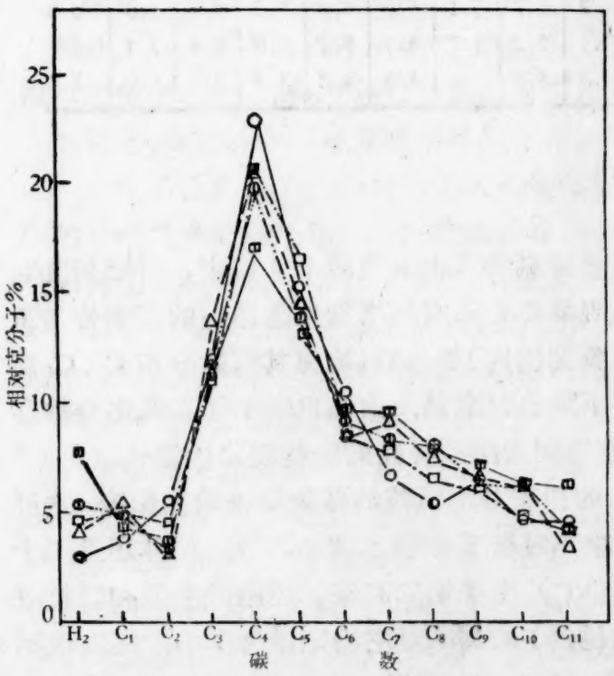


图 7　玉門油加吲哚后裂化产品的碳数分布
○——无吲哚；　△——加 0.1% 吲哚；
□——加 0.2% 吲哚；　①——加 0.4% 吲哚；
⊡——加 0.7% 吲哚.

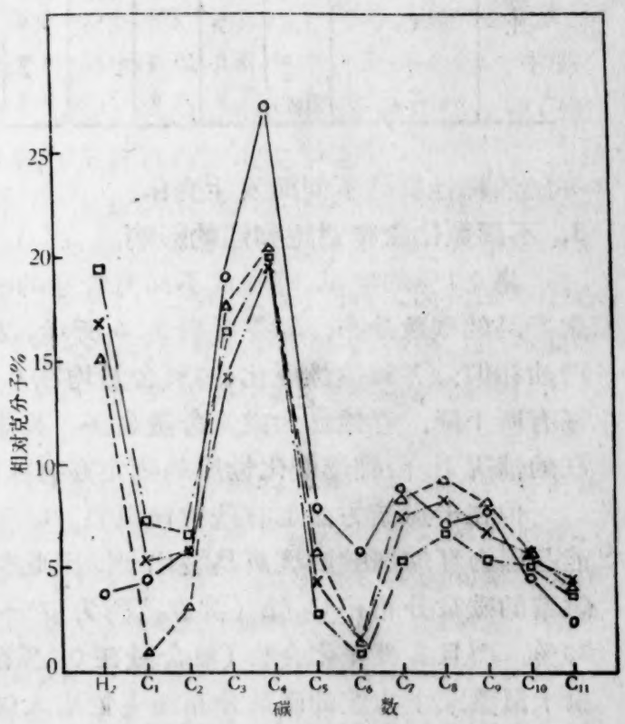


图 8　酸洗油加喹啉后裂化产品的碳数分布
○——无喹啉；　△——0.3% 喹啉；
×——0.6% 喹啉；　□——0.9% 喹啉.

表 14. 不同含量的吡啶，醋硷，喹啉加吲哚对玉門油裂化性能的影响

氮化合物		吡啶						醋硷				喹啉加吲哚(重量比为1:1)			
結果 \ 加入量		0.1	0.2	0.4	0.6	1.0	1.3	0.06	0.15	0.21	0.52	0.2	0.4	0.8	1.4
油收率	体%	38	33	31	28	24	22	39	27	24	17	30	23	15	11
轉化率	重%	46	44	43	38	32	30	51	39	32	28	40	33	24	19
气比重		1.48	1.40	1.37	1.27	1.17	1.04	1.42	1.42	1.32	1.23	1.33	1.23	1.00	0.88
物料平衡(重%)	液收率	84	86	87	87	90	92	83	85	87	88	86	89	91	92
	气收率	10	8	8	6	4	3	11	9	7	4	7	5	3	2
	焦收率	4	3	3	3	3	2	3	3	—	—	4	4	4	4
	損失	2	2	2	4	3	3	3	3	—	—	3	2	2	2
族組成(体%)	飽和烴	66	59	55	52	44	33	63	58	56	55	64	60	48	35
	烯烴	13	19	24	28	34	45	12	20	20	21	15	20	30	44
	芳烴	21	22	21	20	22	22	25	22	24	24	21	20	22	21
碳数分布相对克分子百分比	H_2	3.4	4.5	5.6	10.1	11.2	19.5	4.5	7.2	8.9	14.8	7.7	8.9	19.8	23.1
	C_1	4.8	5.0	5.3	6.6	6.1	4.8	5.7	6.4	6.7	7.1	4.5	4.1	4.6	4.7
	C_2	3.9	3.8	3.6	4.7	3.8	3.3	4.2	4.5	4.3	3.6	5.3	3.2	3.8	3.3
	C_3	14.4	14.5	11.9	10.3	9.1	8.0	14.0	13.0	12.3	10.9	11.7	11.6	9.3	8.0
	C_4	21.9	20.6	19.0	16.8	14.0	12.6	21.6	20.5	21.0	15.5	19.8	18.4	14.0	13.8
	C_5	16.3	16.4	15.8	15.0	12.4	9.8	15.4	11.2	15.1	15.1	11.8	16.9	12.0	9.5
	C_6	10.5	10.8	7.4	5.7	9.9	9.4	9.1	10.1	8.0	8.8	11.0	8.2	7.5	6.5
	C_7	5.8	7.7	8.5	7.9	10.4	7.9	6.7	5.8	5.7	6.0	8.6	7.2	7.6	6.5
	C_8	5.6	6.7	7.4	7.6	8.8	8.7	6.4	5.1	5.0	5.6	5.3	6.1	5.6	4.3
	C_9	3.8	3.7	6.3	6.4	5.8	7.7	4.7	5.1	5.0	5.8	5.5	6.2	5.5	6.9
	C_{10}	4.9	5.0	5.0	4.9	4.9	4.4	4.2	4.7	4.5	5.4	5.0	6.4	7.1	6.1
	C_{11}	4.3	5.2	4.4	3.9	3.4	4.3	3.3	3.9	4.0	5.2	3.9	3.9	6.0	5.8

亦随油样性質的不同而发生变化.

3. 不同氮化合物对飽和烴的影响

将 0.1% 的喹啉、吲哚或不同氮含量的喹啉分别加入十氢萘或十六烷中，并分析其裂化产品的碳数分布. 結果如表 5, 6 所示，发現氮化合物对两者裂化选择性的影响皆与玉門油相似. 各种硷性氮化合物(含量均在 0.1% 范围内)加入后，均使其碳数分布 C_3、C_4 高峯有所下降. 毒性愈大或氮含量愈多，高峯下降也就愈甚. 由此也暗示了在氮化合物存在的情况下，由純烴裂化性質的測定亦有可能推測天然原料油的一些裂化性能[5].

但在十氢萘方面也有些特殊現象，0.1% 的吲哚对十氢萘的碳数分布无甚影响，这可能是因为环烷烴較烷烴更易裂化[5,6]，因此在中毒时所受影响也較小之故. 此外还发現十氢萘的碳数分布在 C_7 处（沸点范围为 75～90℃）出現第二高峯，該餾份中飽和烴超过 80%. 而且各类氮化合物（氮含量在 0.1% 范围内）的加入对它均无显著影响. 还发現不論十氢萘或十六烷的碳数分布随毒性增大仅降低 C_3、C_4 高峯，而 C_1、C_2 并不相应增加，这与玉門油相同而与頁岩油不同[1]. 推測也是由于其中沒有不稳定的烯烴，而热裂化不易进行之故.

綜上所述，可見玉門油、酸洗油与飽和烴三类油料的裂化选择性中毒情况大致相同，且与未經酸洗頁岩油有相近之处，即它們的裂化产品碳数分布的 C_3、C_4 高峯都受吡啶系化合物的毒性而明显下降，但受吡咯系与腈系化合物的影响則較少．但另一方面，酸洗油与未洗頁岩油亦皆有与玉門油不同之点，即中毒后使 C_1 及 C_2 含量增加較多，且当氮含量达 0.3% 后，C_3 及 C_4 含量就很少下降．

結 果 討 論

第Ⅰ、Ⅱ报中我們从氮中毒曲綫的形状、毒性的可加性、及酪硷、吡咯类和腈类对裂化輕产品碳数分布的不同影响等实驗結果，提出了二种不同活性中心及二种不同中毒机理（中和作用和复盖作用）的假設[1,9]．从本文的实驗結果却进一步发現，一般的純氮化合物对玉門油和酸洗頁岩油及飽和烴都并不存在独立且可加的毒性．对玉門油的中毒曲綫基本上分二种类型：吡啶系使活性成指数关系下降即先陡然下降然后漸漸趋平，吡咯則在 0.7% 氮含量以下时呈直綫下降．加氮后玉門油的裂化产品碳数分布变化趋势与頁岩油相似，即 C_3, C_4 高峯都为受硷性氮化合物中毒而明显下降，但受吡咯与腈系化合物影响則較少．但当加入不同含量的硷性氮化合物时，玉門油裂化产品碳数分布的 C_3、C_4 高峯不断下降，而頁岩油則在氮含量 0.3% 以后变化甚小．这些現象以及氮化合物对飽和烴裂化活性和选择性的影响等絕大部分实驗結果，皆可用以下的活性中心及其中毒模型来加以解释．

硅鋁催化剂表面上存在着強度不同的活性中心，但基本上可分为二大类型．一类是較強的酸性中心，可能以質子酸中心为主，占酸性表面的少部分，酸性強度很不均匀[10]．另一种是酸性較弱的活性中心，可能以无水酸中心为主[10,11]，基本上均匀，佔酸性表面的大部分．第一类中心由于它的強度高，所以能裂化各种烴类，并为各种氮化合物所中毒．但第二类中心由于酸度很弱，只能催化不稳定化合物的反应，例如不稳定的烯烴可以在它上面裂化，頁岩油中不稳定吡咯类氮化合物可以在上面迭合而使它中毒．

吡啶系氮化合物的中毒是通过选择性較強的中和作用，而吡咯系則是通过选择性甚弱的一般迭合复盖作用[1]．它們都能在第一类活性中心上中毒．但是由于頁岩油中的吡咯类氮化合物的高度不稳定性[12]，它也能在第二类中心上迅速复盖，同时又因第二类中心数量甚多，故其大部分毒性表現在第二类活性中心上所起迭合性的中毒作用．此外催化剂上尙有极性中心，也能吸附氮化合物及焦炭，但无活性，故不中毒，可是对減輕酸性中心的中毒情况方面，却可能有些益处[13]．

前报发現頁岩油中二类氮化合物对頁岩油具有独立而可加的毒性，而本报的实驗結果却証明一般的純氮化合物对玉門及頁岩油等都并不存在这种現象．推論这是由于頁岩油中存在着大量（約占总体积 50%）上述不飽和的烯烴，它們也能在酸性較弱的第二类活性中心上进行裂化之故[8]．既然由于上述选择性关系酪硷主要在第一类中心中毒，而吡咯类又主要在第二类中心上中毒，因此两类氮化合物主要的部分是分别在二种不同的中心上中毒；而此二种中心又皆能对頁岩油进料中大量不稳定成分如烯烴等起裂化作用，故其毒性呈現可加現象．至于上述純氮化合物由于其稳定性較高，主要只在第一类酸性較強的中心上起中毒作用，因此无論对玉門油或頁岩油的裂化活性的毒性都发生相互干扰

的現象.(頁岩油中吡咯类氮化合物极易成胶,且能增加頁岩油裂化生焦率,又因极不稳定目前尙无法分离与純化.这些特点都是与純吡咯及吲哚所不同之处.)总之只有当进料中具有大量能在第二类中心上裂化的成分,且二种氮化合物主要是在二种不同的活性中心上起中毒作用的这种特殊情况下,才可能对裂化活性具有独立而可加的毒性.

中毒曲綫的不同形状及吡咯中毒后使油收率不断下降,但却对裂化产品的碳数分布的影响却甚微等現象,皆有力地支持此模型.此外不同氮含量对玉門和頁岩油裂化产品碳数分布的影响,也可用上述模型加以解释.例如,可以設想由于玉門油中基本上沒有稳定的烴类,因此只能在第一类中心上起裂化作用,而第一类中心是不均匀的,因此随着毒物含量的增加,碳数分布的 C_3、C_4 高峯不断下降.但頁岩油中含有大量的高度不飽和烯烴,也能在第二类中心上进行裂化,而第二类中心又占酸性表面的大部分.因此当第一类中心的中毒作用达一定程度后,就在較均匀的第二类中心上中毒,因此虽然其活性継續下降,但选择性却变化甚小了.至于加氫精制后的頁岩油[2],因含烯烴很少,其氮中毒作用,推論与玉門油情况相似.

上述的活性中心与氮中毒模型,实际上来源于有关的文献及我們在三方面研究工作的綜合結果,即除了本工作之外,尙有碱性氮化合物的吸附[13]及高鋁催化剂的制备两方面[9,10].所以这种模型也能解释其他两方面的大部分研究結果,并且从即将发表的一些工作中也找到有力的支持[14].

上述中毒模型也指出了改进頁岩油裂化性質的途径,例如增加催化剂上第一类酸性較強的中心和极性中心,減少頁岩油中氮化物的稳定性及吸附量,及增加頁岩油中易于裂化的烯烴含量等.因此若采取适当措施如改变催化剂制法和干餾頁岩油方法,及增強裂化反应条件,或使用氧化法等預处理方法,皆有可能达到上述的目的.

参 考 文 献

[1] 萧光瑛等,燃料学报, **3**, № 1, 51 (1958).
[2] 萧光瑛等, 同上, **4**, № 1, 106 (1959).
[3] Mills, G. A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1554 (1950).
[4] 刘春阳等,科学通报, № 23, 798 (1959).
[5] Voge, H. H., Good, G. M. & Greensfelder, B. S., Proc. 3rd World. Petroleum Congress, Sect. IV, 124 (1951).
[6] Bloch, H. S. & Thomas, C. L., *J. Amer Chem. Soc.*, **66**, 1589 (1944).
[7] Viland, C. K., *Petrol. Refiner*, **37**, No. 3, 197 (1958).
[8] Stright, P. & Danforth, J. D., *J. Phys. Chem.*, **57**, 448 (1953).
[9] 萧光瑛等, 燃料学报, **3**, 42 (1958); **3**, 46 (1958).
[10] 殷元騏等,同上, **4**, 103 (1959); **4**, 404 (1959).
[11] 王君鈺、武迟,同上, **4**, 199 (1959).
[12] 林鉄錚等,中国科学院石油研究所、煤炭研究室研究报告集刊,第2集(总第5集), 1959.
[13] 萧光瑛等,科学通报, № 22, 694, 697 (1957); № 23, 727 (1957).
[14] 萧光瑛等, 同上, № 23, 797 (1959).

CATALYTIC CRACKING OF SHALE OIL IV.

NITROGEN POISONING OF PETROLEUM, SHALE OIL AND SATURATED HYDROCARBON

CHENG LIN-YING & HSIAO KWANG-YEN

(Institute of Petroleum, Academia Sinica)

ABSTRACT

The poisoning effects of 11 nitrogen compounds on 5 different kinds of oils (Yumen heavy diesel oil, Fushun acid washed light shale oil, cetane, decalin, etc.) were investigated, the main purpose being to study the poisoning mechanism of different classes of nitrogen compounds on different cracking feed stocks.

The results indicate that the poisoning effect of the pyridine and pyrrole classes of nitrogen compounds on the cracking activity and selectivity of the above mentioned oils is similar to that found in our previous reports. However, there is no such independent and additive property between the poisoning effects of these two classes of nitrogen compounds as found before. The poisoning curves produced by these two classes are also different: the pyridine class causes exponential decrease in activitv while pyrrole causes linear decrease. Furthermore, the poisoning effect of the pyridine class on the cracking selectivity, as expressed by the carbon number distribution of cracked products, is different for shale oil and petroleum.

On the basis of these results, a poisoning model involving two different kinds of active centers as well as two different kinds of poisoning mechanism is proposed. By means of this model, the main results found in this and previous reports can all be explained.

第5卷 第2期 燃料学报 Vol. 5, No. 2
1960年4月 ACTA FOCALIA SINICA April, 1960

氮化熔鉄顆粒催化剂活性維持的研究III.*
液相扩散对合成烴反应的影响

張臨陽 季金水
(中国科学院石油研究所)

提 要

已往的工作指出,顆粒熔鉄催化剂在合成过程中活性有随时間下降的現象,認为主要是由于腊液堵塞孔隙的关系,应用成型方法构成大孔,能够有利于腊液的流出,延緩了活性下降的时間,但当腊液堵滿孔隙时,活性下降的水平仍与未成型的顆粒催化剂相近.

本文根据活性方面的数据,进行了宏观动力学的分析,由动力学計算再次指明:当腊液未堵塞孔隙时,合成反应是化学反应控制,此时表面有效利用系数达 0.98 (空速 1000, CO 轉化 90% 以上). 而当腊液堵塞孔隙后,轉为液相扩散控制,对 362-1 大顆粒催化剂言,此时表面有效利用系数为 0.082,并求得气体通过液柱的扩散系数为 2.4×10^{-5} 厘米^2/秒.

在扩散控制的情况下,由动力学分析指明,能影响活性水平的主要是 D_{eff}、k_s、S_g. 有效扩散系数 D_{eff} 在液相扩散情况下的改变是不大的,增大孔径并不能提高扩散控制时的活性水平. 因此,孔径的增大在合成烴情况下仅起延緩腊液的积聚作用,而不能提高終活性的水平. 由动力学分析指出,沉淀剂由于有大的表面积(較熔鉄剂大数倍以至数十倍),因此,可能适用于高速固定床操作而不須进行再生. 实驗也驗証了这个看法.

緒 言

多相催化反应的一項重要因素是扩散效应的影响,但扩散問題在合成烴反应中的概念是不够明晰的,諸如粒度影响、孔隙結构的影响和传质系数等等,文献上都缺少詳細的报导.

对水煤气合成反应言,是不是一个扩散控制的問題,在文献上有着各种的看法. Reisinger[1], Anderson[2-4], Hall[5],内田凞[6]等人均指明粒度对活性的影响;有人認为这是由于内扩散效应所引起的[4,7]. 在孔隙結构对活性的影响方面,虽然文献上有关二者的直接联系数据較少,但是有人認为通过增大孔径可以提高活性[4],然而这些作者沒有明确地提出他們的根据来.

我們曾指出[8,9]:扩散不是合成初期的控制步驟,当后期孔隙为腊液堵塞时,反应轉为扩散控制; Anderson 也提到了同样的看法[3]. 在孔隙結构影响方面,我們曾指出,大的孔径并不能提高扩散控制时的活性. 由于以往未能取得适当的活性表示方法,致使討論限于定性,本文拟較深入地討論扩散效应对合成烴反应活性影响的若干方面.

(一) 相对活性的确定

进行动力学处理时,首先牽涉到活性这一概念,对一已知动力学方程的反应講,活性

* 1959年11月23日收到. 本文曾在1959年11月中国科学院主办的催化研究工作报告会上宣讀.

可以动力学常数 k 来表示，例如，这在合成氨反应上已广泛应用．遺憾的是在水煤气合成方面还缺少一个完善可靠的动力学公式．

Anderson 曾以在定温定压下单位体积（或单位重量）催化剂在单位时間内轉化的 $CO + H_2$ 量表示活性水平（以 A_v，$A_v = 1.241 \times 10^{-8} \times S \times 10^{4130/T} \times \log_{10}\left(\frac{1}{1-C}\right)$[4]，或 A_{Fe} 表示），試驗要求維持在 65% 轉化率的附近，否則誤差較大．我們覚得可以把这一方法进一步延伸，A_v 在本文中直接以 240°、15 大气压、CO 轉化为 50% 时的空速代替，即以符号 $S_{50\%}$ 代替．A_{Fe} 則以 $S_{50\%}/\rho_B$ 表示．$S_{50\%}$ 的求法則直接用图解法代替 Anderson 的計算公式，这样作一方面扩大了方法的适用范围，另一方面，用图解法代替計算公式則可以消除公式导来的一些假定而增加了正确性．

$S_{50\%}$ 的求法如下（参考附录 1）：

1. 作升温試驗，求得温度-轉化率的关系图見图 1．（对同类催化剂，这一图是共同的．因此不須每个催化剂单独求得．）

2. 由一次試驗求得某一温度 t_1 和某一空速 S_1 下的轉化率，利用图 1 求得轉化 50% 时的温度 t_2．

3. 利用下式求得 $S_{50\%}$：

$$S_{50\%} = S_1 \cdot e^{\frac{-E(240-t_2)}{1021T_2}} \qquad (1)$$

$$T_2 = 273 + t_2(°K)$$

E 值可取：合成前期 38 仟卡/克分子[8]，合成后期 19 仟卡/克分子[4,8]．求得結果如表 1 所示：

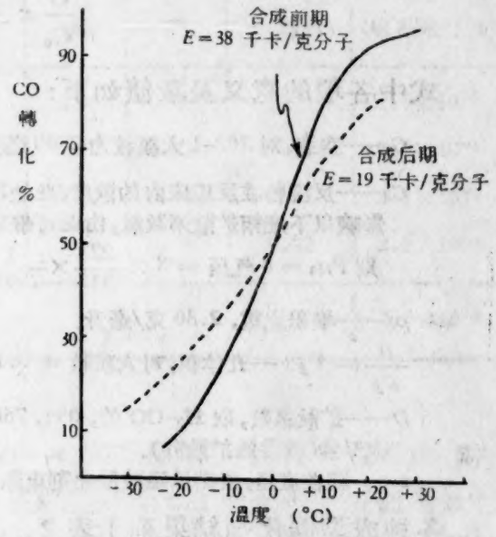


图 1　温度和轉化率关系曲綫

表 1

催化剂	堆积比重 (ρ_B 克/毫升)	起始活性		終活性	
		$S_{50\%}$	$S_{50\%}/\rho_B$	$S_{50\%}$	$S_{50\%}/\rho_B$
362-1,4—6目	2.3	2.8×10^3	1.2×10^3	2.3×10^2	1.0×10^2
362-2 压片	2.3	2.4×10^3	1.0×10^3	2.2×10^2	1.0×10^2
362-1 烧結	2.1	1.3×10^3	0.7×10^3	1.8×10^2	0.9×10^2
硼砂粘合	1.9	2.80×10^2	1.5×10^2	1.1×10^2	0.6×10^2

（二）扩散效应对合成烃反应的影响

1. 由于合成反应的速率較小（例如，轉算为生成液体产品的空速为 0.02—0.2 升/升催化剂-时），外部扩散的影响是很小的，这只須列举下面几个极端情况即足以說明：

（1）床层高度从 20～180 厘米，气体綫速从 0.02～4 米/秒（冷速），在活性上看不出显著差异．

(2) 将反应管用銅絲网分隔二部分,一边放置催化剂,一边空管,反应結果与全装催化剂的反应管相差不大.

(3) 反应管径 D 与催化剂直径 d 之比小至 1.5 时,对反应影响也看不出严重的沟道效应.

因此,在以后的討論中我們忽略外扩散的影响.

2. 合成前期的內扩散影响处理: 在合成初期,催化剂孔隙未被腊液所堵,气体进入孔隙是通过普通扩散方式透入(因为在 15 表压,孔半径170 ～ 200 Å 情况下是普通扩散).

假定反应是一級体积收縮一半*,根据 Wheeler[10]:

$$\frac{G}{C_0}x = \frac{18}{a^2}\left(\frac{\rho_B}{\rho_p}\right)\theta D h \tanh h$$

式中各項的意义及数值如下:

G——空速,对 362-1 大顆粒为 2800 毫升/毫升-小时 $=\frac{0.778}{22414}$ 克分子/毫升-秒.

C_0——反应物在反应床內的浓度,此处取 H_2 的浓度,根据文献[2]的公式,如取 CO 浓度则相差 20%,此值影响以下液相扩散系数值,由此可带来 20% 的出入.

则 $P_{H_2} = 8$ 气压 $= 8 \times \frac{273}{513} \times \frac{1}{22414} = \frac{4.24}{22414}$ 克分子/毫升.

ρ_B——堆积比重, 2.30 克/毫升.

$\frac{\theta}{\rho_p} = V_g$——孔体积,对大顆粒 = 0.100 毫升/克.

D——扩散系数,取 H_2-CO 的, 0℃, 760 毫米汞柱取 0.650 厘米²/秒[10], 轉算至15气压, 240℃=0.115 厘米²/秒(按普通扩散計).

a——顆粒直径,根据单顆粒催化剂重除以顆粒比重 ρ_p 得每顆催化剂体积,假定为圓球形而求得 a.

各种成型催化剂結果列于表 2.

表 2

催化剂	ρ_p(克/毫升)	重量(克/顆)	体积(毫升)	a(毫米)
粘合	2.84	0.05	0.0176	3.2
烧結	3.63	0.135	0.0385	4.1
压片	—	—	—	同烧結 4.1
362-1,4—6目	4.90	0.160	0.0325	4.0

由是以 $x = 0.50$ 代入前式,求得模数 $h = 0.175$,依据 Wheller 可得表面有效利用率 $f = 0.98$ (取一級球形顆粒).

由上述計算可見,在反应初期,如孔隙均为自由的,气体导入时是普通扩散方式,则在熔鉄剂上即便当 $S_{50\%} = 2800$ (合 1000 空速、轉化 85% 以上)时,內扩散的影响可略而不計.

---

* 認为合成反应是一級的文献有 [2—4, 11, 21], Anderson 早期的結果为速率 $\gamma = k\,p_{H_2}$, 文献 [21] 中提出 $\gamma = kp_{H_2}^{0.66}\ p_{CO}^{0.33}$, Storch 公式[12]则为速率 $\gamma = kp_{H_2}/1 + \alpha\frac{p_{H_2}}{p_{CO}}$,这些公式都是一級处理的,也都是在熔鉄剂上获得的,与我們的情况有相似处,因此应用一級反应的假定有較充分的理由.

另外,如果反应級数改变后,则本文中計算的一些数值可能有所不同,但是总的結論与看法却維持不变.

3. 合成后期的处理：在孔隙为腊液所堵塞时，气体的导入是通过溶解于液相方式透入，此时的传质系数在文献中难于取得可用值.

然而，我們由上面計算可知，起始期活性与眞活性值是相近的，因而，可以把終活性与始活性的比值作为表面有效利用率 f，从而倒算模数 h 值，用下式求得 D：

$$D_l = \frac{a^2}{18}\frac{G}{C_0} \times \frac{1}{\rho_B V_g} \times x \times \frac{1}{h \tanh h}.$$

上式符号意义同前. 按此法求得扩散系数見表 3.

表3　液相扩散系数

催化剂	始活性	終活性	f	h	ρ_B	V_g	a(厘米)	D_l(厘米²/秒)
362-1,4—6目	2.8×10^3	2.3×10^2	0.082	12.2	2.3	0.100	0.40	2.4×10^{-5}
362-2 压片	2.4×10^3	2.2×10^2	0.093	10.9	2.3	0.110	0.41	2.4×10^{-5}
362-1 烧結	1.5×10^3	1.8×10^2	0.12	8.4	2.1	0.142	0.41	2.2×10^{-5}
硼砂粘合	0.28×10^3	1.1×10^2	0.39	2.2	1.9	0.188	0.32	2.6×10^{-5}
平均值								2.4×10^{-5}

由表 3 可見，扩散系数不随成型方法而改变.

按上表 3 結果，气体通过液相的扩散系数 $= 2.4 \times 10^{-5}$ 厘米²/秒，按此值考虑，对362系催化剂的粒度影响可进行估算，估算結果指出，在粒径小至 0.2 毫米时，表面有效利用率为 0.85，对流动床催化剂(粒径約 0.1 毫米)表面有效利用率达 0.96. 由此可見，顆粒催化剂所能利用的仅是外面很薄的一层.

4. 这样，我們討論了扩散对各个时期活性的影响，对于从起始阶段变为合成后期的轉变时期，我們也可以从扩散角度进行討論.

在腊液逐漸堵塞孔隙的过程中，活性的下降曲綫見图 2，关于这种現象可以有两种簡单化的設想：

(1) 把孔隙分为二部分(或把床层分为二部分)，一部分为腊液所堵滿(θ)；一部分則为自由孔隙(占总孔隙的 $1-\theta$). θ 随时間而逐漸增长，例如 Макаров 曾以此法处理鈷剂合成时的結果[13].

按这种簡单化了的模型，活性应为二部分相加，即遵守下式：

$$S_{50\%} = S_{起}^{50\%}(1-\theta) + S_{終}^{50\%}\theta \qquad (2)$$

由于腊生成量与 θ 成比例，也正比于时間，为此以 $S_{50\%}$ 对时間作图如图 3 結果. 与实驗結果

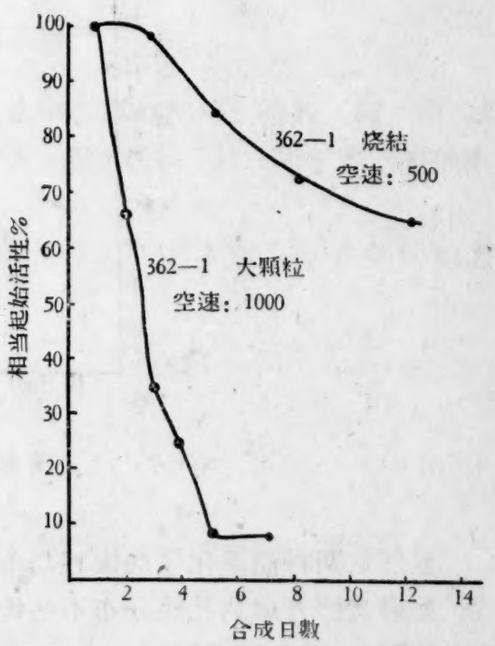


图 2　活性下降曲綫
(实測結果，230°，15 大气压)

相对照,有一定的出入.

(2) 假定腊液均匀地分布在各孔隙中,于是各个孔隙在过渡时期应具有如图4所示的特征.

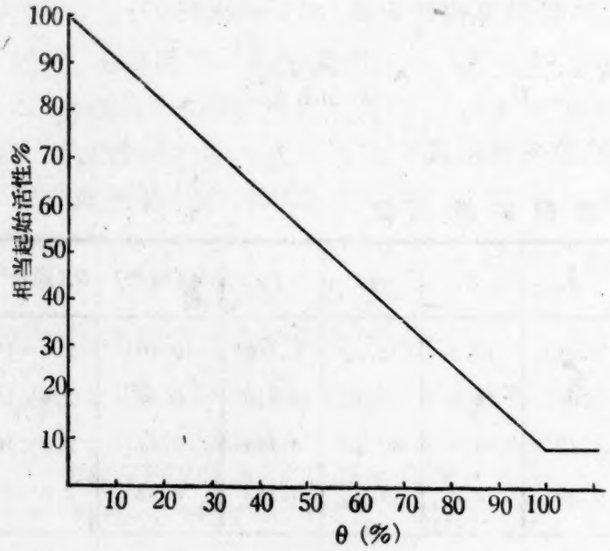


图 3 活性下降曲綫
[按公式(2)計算結果]

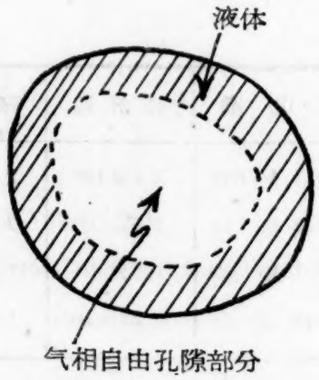


图 4 单个孔的剖面

設液体遮盖部分为 θ, 气相自由部分为 $1-\theta$, 則此时扩散系数应遵守

$$D = D_l\theta + D_g(1-\theta) \tag{3}$$

按此关系式处理数据可得图 5 結果.

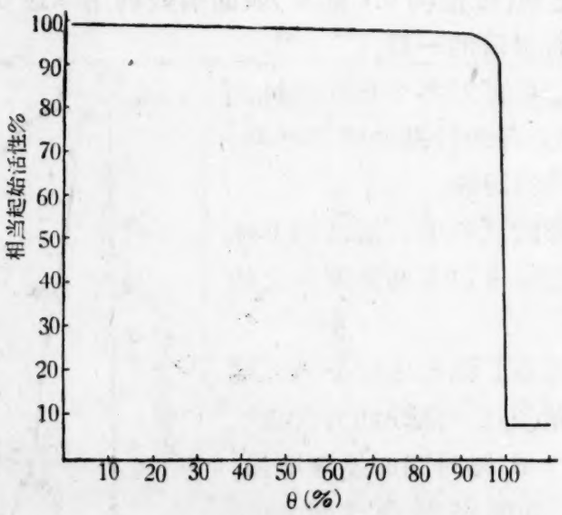


图 5 活性下降曲綫
[按公式(3)計算結果]

显然这两种簡单化了的假想与事实是有偏差的.

如果我們考虑到孔隙分布不是均一的事实, 加上我們在前报[9]中提到大孔利于腊液流出的概念,則我們可以想象,一方面,在同类型孔隙中腊液的聚积具有图 5 的性質,另方面,对不同类型孔隙則腊液的聚积有时間上的先后(类似与假想 1 的情况),則总的結果应

是前二者的复合，与实驗結果是相符合的．根据这一观念，孔分布愈是不均匀，則活性随时間的下降应愈是緩慢平坦，这点也是和实驗結果相符的．

在这里我們沒有能定量地处理活性下降过程的活性与时間之間的关系．但从上面的討論中，可以肯定这样一个問題：即从扩散影响角度設想，可以解释各个时期活性的表現．反复驗証了我們以往的观点．

（三）孔隙結构对活性的影响

在 Anderson[2], Hougen & Watson[14] 的书中，均有图 6 的形式，由图所示，随着孔径加大，表面有效利用率增大，因此，可以消除扩散所带来的影响，然而，在孔径由数百埃增至数十微米的大孔时，終活性及有效利用率并沒有显著的增长，这原因何在呢？

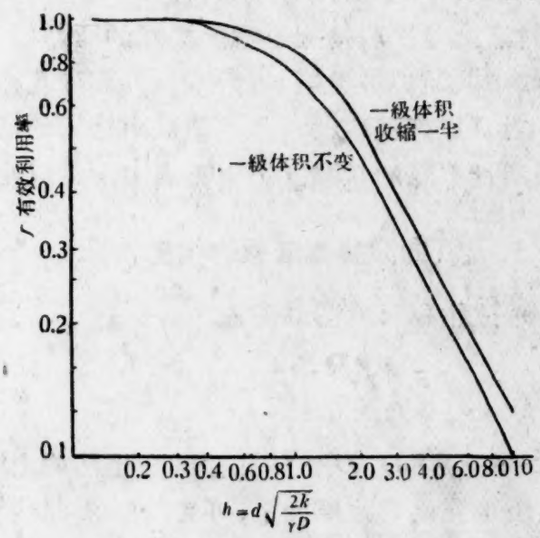


图 6　有效利用率与模数关系图[27]

回顧 Thiele 在 1939 年所推导的內扩散公式[15]，这主要是对均一孔径的．图 5 中，随 r 增大表面有效利用率之所以提高，是由于总表面积降低的結果．因此，尽管表面有效利用率增大，活性并不应增大．

对于非均一孔径，如果增加的是大孔，而小孔体积不变，則对总表面积影响并不大，为此，有效利用率并不随孔径增大而改变．

对于均一单个的孔，可得下式

$$\pi r^2 D \frac{d^2C}{dx^2} = k_s C^n \cdot 2\pi r \cdot dx \tag{4}$$

得 $\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{2k_s}{rD} C^n$ 对一級解得图 6 結果．

对于非均一孔径，則在孔长为 dx 上的面积不等于 $2\pi r dx$，而須考虑小孔的存在，此时可取 $2\pi r \xi\, dx$ 代替 $2\pi r\, dx$．

$$\xi = \frac{\text{总表面积}}{\text{所考察孔的表面积}} = \text{孔隙分布系数}.$$

同理，导得

$$\frac{d^2C}{dx^2}=\frac{2k_s\xi}{rD}C^n \tag{5}$$

解得結果与图6相似,但是須以 $\sqrt{\frac{2k\xi}{rD}}$ 代替 $\sqrt{\frac{2k}{rD}}$.

ξ 的引入消除了概念上的模糊,当 r 增大100倍,如小孔体积不变,則总表面积基本不变,$\xi\simeq100$. 故 ξ/r 仍不变化,由此可見,孔径本身并不能影响活性.

如果我們用另一种表示方法,$h=\frac{a}{3}\sqrt{k_s S_g D_{eff}}$,則可以消除上述概念的模糊,这在 Wheeler、Weisz 的工作中都已經应用了(有关非均匀孔隙分布时的詳細公式推导見附录2).

但是,孔径大小还能影响到扩散系数的大小,例如 Knudsen 扩散时 $D\propto r$,又如,当孔径足够大时,可能造成強制扩散(定量地計算指明,欲产生強制扩散,孔径須大于十微米[16]). 此外,在小孔时,也可能产生表面滑动現象[17]. 在上述情况下,由于孔径影响到扩散系数,因此随之影响到活性,这是一般情况下我們提到的所謂增大孔径可以改善活性的概念. 然而,在液相扩散时,与普通扩散类似,扩散系数并不随孔径改变,表3数据也說明这点. 由此可見,增大孔径对合成煙反应講,并不能提高終期的活性水平,大孔的作用已如第Ⅱ报中指出,只能延緩活性下降的时間. 这个观点多少可以使我們少走一些弯路.

(四) 提高活性的途径

在反应动力学控制时,单位体积反应器的活性

$$k_v\propto S_g\cdot k_s. \tag{6}$$

在扩散控制时,

$$k_v\propto\sqrt{D_{eff}\cdot S_g\cdot k_s} \tag{7}$$

D_{eff} 是有效扩散系数 $\simeq K\cdot\theta\cdot D$,$D$ 值随孔径的变化已如上述,一般在我們試驗的情况下的可变性不大,θ 也由于催化剂強度关系,可变范围甚小(从0.4—0.7),K 值与孔隙形状有关,称为曲折系数. 按 Weisz[18] 的意見,也随孔隙率而变化. 对細粉堆积而言,孔隙率 $\doteq\frac{1}{2}\cdot K\doteq0.5\sim0.7$;对压片,$K$ 值为0.3～0.4,不过从我們的結果看来,K 值的改变是不大的. 因此 D_{eff} 的可变性不大,这和 Knudsen 扩散控制时有所不同.

在任何情况下能起决定意义的是催化剂的比表面积及比活性. 在 Tramm 的論文中[19],曾強調分散度(比表面积)的意义,我們認为,对熔鉄剂講,表面积的改变毕竟不是太大(一般不超过20米^2/克),在这方面的潛力远不如沉淀剂来得大. 沉淀剂的表面积有大至每克数百平方米的,因而,如果想根本解决高速固定床的催化剂,沉淀剂有它的优越性. 由我們所找到的鉄銅沉淀剂的結果表明,它可能不用再生,在500 1/时空速下,維持CO轉化85%以上1500小时之久,根据我們的計算推測,这类催化剂如能消除扩散影响,起始活性在 $S_{50\%}=20000$ 左右,远較熔鉄剂为高,这也許是它所以能解决問題的根本原因. 但是,可以設想,在固定床所用的顆粒催化剂上,能利用的仅催化剂外面一层,中間是无效的;因此根据前面的理論分析,我們認为可以考虑使用中間为廉价惰性物质的胚胎形催化剂来节省沉淀催化剂的成本,并且也很可能此法同时解决了固定床催化剂在合成过程中,由于生炭引起的粉碎問題,这种想法还有待实驗証明.

除上述外,影响 k_s 的因素是"化学的"原因及温度、压力等操作条件. 升高温度受到

生炭的限制，因此必須同时进行抗生炭因素的研究；在压力方面，則在較低压力下已如 Anderson[2,3,4] 指出，活性正比于压力，由試驗結果看，更高压力（如 50 大气压以上）下，活性又下降，这也許与反应机理的改变有关；至于"化学的"因素，非本文所討論的范围.

对于解决高速固定床催化剂的問題，根据我們的經驗，提出下面三条途径：

（1）成型、制造大孔，已如第二报指出，获得了 40 天的寿命（結合再生）.

（2）添加有裂化性能的助催化剂以减少腊的生成，由工作結果找到一种助催化剂，添加后在烧結型催化剂上可达 40 天的寿命而不須再生.

（3）发展高分散度、高比活性的沉淀鉄剂[20].

附記　本文初稿写于 1957 年，擱置至今. 近年来，又有几篇关于合成烴动力学和扩散影响的論文[21,22]. Anderson 等[22]得出了和我們极相类似的看法，这是我們最近才看到的.

参　考　文　献

[1] Reisinger, Breywisch, Geiseler, TOM Reel 55, Bag 2523, Documents 86, 1943; 87, 1942.

[2] Storch, H. H., Golumbic, N. & Anderson, R. B., "The Fischer-Tropsch & Related Syntheses", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.

[3] Anderson, R. B., In Emmett: "Catalysis", Vol. IV, p. 246, Reinhold, New York, 1956.

[4] Anderson, R. B. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 391 (1952).

[5] Hall, C. C. et al., *J. Inst. Petrol.*, **38**, 845 (1952).

[6] 内田潔、市ノ川秀男，东京工业試驗所报告，**51**, No. 7, 265 (1956).

[7] Эйдус, Я. Т., *Усп. хим.*, **19**, 32 (1950).

[8] 张临阳等，燃料学报，**2**, No. 4, 311 (1957).

[9] 季金水等，同上，**4**, No. 3, 224 (1959).

[10] Wheeler. A., In "Advances in Catalysis", Vol. III, p. 249, Academic Press. Inc., New York, 1951.

[11] Рапопорт, И. Б., 人造液体燃料，第 2 卷，高等教育出版社，1955.

[12] Brooks, B. T. et al., "The Chemistry, of Petroleum Hydrocarbons", Vol. 1, p. 631, Reinhold, New York, 1955.

[13] Макаров, К. И., *Труды ВНИГИ*, Том II, стр. 243 (1950).

[14] Hougen, O. A. & Watson, K. M., "Chemical Process Princeples", Vol. III, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1949.

[15] Thiele, E. W., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939).

[16] 中国科学院石油研究所未发表資料，1957.

[17] Wagner, C., *Z. Physik. Chem.*, **A193**, 1 (1943).

[18] Weisz, P. B. & Prater, C. D., In "Advances in Catalysis", Vol. VI, p. 143. Academic Press, Inc., New York, 1954.

[19] Tramm, H., *Brennstoff-Chem.*, **33**, 21 (1952): *Erdöl und Kohle*. **5**, 10 (1952); *Erdöl und Kohle*. **12**, 347 (1959).

[20] 季金水、厉仁韜，沉淀鉄銅催化剂应用于高速固定床合成液体烴的研究，未发表.

[21] Karn, F. S., Seligman, B., Shultz, J. F. & Anderson, R. B., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1039 (1958).

[22] Shultz, J. F., Abelson, M., Stein, K. C. & Anderson, R. B., *ibid.*, **63**. 496 (1959).

附　　录

1. 相对活性表示方法的推导根据如下：

（1）同一轉化率下：$A_1/A_2 = S_1/S_2$（A 表示活性）

（2）对流动态可得：$1/S = \int_0^x \frac{dx}{kf(c)}$

（3）按阿仑尼烏斯式：$k = Ae^{-E/RT}$

（4）以(3)代入(2)則得 $1/S = 1/Ae^{E/RT}\int_0^x \frac{dx}{f(c)}$（假定过程为等溫）

(5) 如反应机构不变，原料气組成不变，在同一轉化率 x 下：$\int_0^x \frac{dx}{f(c)}$ = 常数

(6) 由此得 $e^{-E/RT}/S$ = 常数

(7) 解(1)，(6)联立式得 $A_1/A_2 = e^{-E(T_2-T_1)/RT_1T_2} = S_1/S_2$

故求得轉化 50% 的溫度后即可求得相对活性.

此法在反应机构改变的溫度范围内和在床层有严重过热时不适用. 由于作图方法及分析方法的誤差，在轉化过高(>80%)或过低(<20%)时准确度較小. 用这个方法也可求活化能，方法是除图 1 外，另作定溫定压下空速和轉化率的关系曲綫，这样，在各轉化率上就相应得到不同溫度及不同空速的数据，利用(7)式可求得活化能值.

用本法的准确性見下：

試驗編号	溫度	空速	CO 轉 (%)	$S_{50\%}$		A_v(按 Anderson 公式計算)	
56—74E₂	220°	205	28	238	232 ± 18 誤差 ± 7.8%	87	95 ± 9 誤差 ±9.5%
	230°	221	35.6	225		86	
	240°	172	62.5	218		102	
	220°	160	38.0	250		98	
	230°	192	41.2	228		91	

試驗編号	溫度	空速	CO 轉 (%)	$S_{50\%}$		A_v(按 Anderson 公式計算)	
56—74E₃	210°	354	32.3	700	730 ± 30 誤差 ± 4.1%	270	310 ± 40 誤差±12.9%
	220°	379	47.0	750		310	
	230°	416	61.0	760		350	

2. 非均匀孔隙分布时扩散动力学方程的推导：(設为一級反应)

設考察两类孔，孔径分别为 r_1、r_2，孔隙率分别为 θ_1 和 θ_2，对单顆粒催化剂言：

$$\text{大孔反应量} = S_x\,\theta_1\,C_0\sqrt{\frac{k_s\,\xi_1\,D_1}{r_1}}\tanh h_1 \tag{1}$$

$$\text{小孔反应量} = S_x\,\theta_2\,C_0\sqrt{\frac{k_s\,\xi_2\,D_2}{r_2}}\tanh h_2 \tag{2}$$

$$\text{总反应量} = C_0\,S_x\left[\theta_1\sqrt{\frac{k_s\,\xi_1\,D_1}{r_1}}\tanh h_1 + \theta_2\sqrt{\frac{k_s\,\xi_2\,D_2}{r_2}}\tanh h_2\right] \tag{3}$$

$$\text{动力学控制时反应量}' = v_p\left(\frac{2\theta_1}{r_1} + \frac{2\theta_2}{r_2}\right)k_s\,C_0 \tag{4}$$

$$\text{表面有效利用率 } f = (3)/(4) \quad \text{即 } f = \left(\frac{\theta_1\xi_1}{r_1}\frac{\tanh h_1}{h_1} + \frac{\theta_2\xi_2}{r_2}\frac{\tanh h_2}{h_2}\right)\Big/\left(\frac{\theta_1}{r_1} + \frac{\theta_2}{r_2}\right) \tag{5}$$

$$\text{对几种孔径的通式 } f = \sum_{i=1}^{h}\frac{\theta_i\xi_i}{r_i}\frac{\tanh h_i}{h_i}\Big/\sum_{i=1}^{h}\frac{\theta_i}{r_i} \tag{6}$$

对单一孔，$\xi = 1$，$f = \tanh h/h$，同 Thiele 結果 (6a)

对非均一孔，設 $r_1 \gg r_2$，$\theta_1 = \theta_2$，則 $\xi_1 = r_1/r_2$，$\xi_2 = 1.0$，$D_1 = D_2$，

$$f = \frac{\theta_1 + \theta_2}{\theta_2}\left(\frac{\tanh h_1}{h_1} + \frac{\tanh h_2}{h_2}\right) = \frac{\theta}{\theta_2}\frac{\tanh h}{h} = 2\frac{\tanh h}{h} \tag{6b}$$

式(6b)的 f 之增大一倍是由于孔隙率較单有小孔孔隙率增大一倍的緣故，如孔隙率仍与原先同，則增大大孔并不能提高活性值.

对单位体积反应器言，

$$\text{反应量} = C_0\frac{\rho_B}{\rho_p}\left[\frac{\theta_1}{L}\sqrt{\frac{2k_s\,\xi_1\,D_1}{r_1}}\tanh h_1 + \frac{\theta_2}{L}\sqrt{\frac{2k_s\,\xi_2\,D_2}{r_2}}\tanh h_2 + \cdots\right] =$$

$$= C_0\frac{18}{a^2}\frac{\rho_B}{\rho_p}D\{\theta_1\,h_1\tanh h_1 + \theta_2\,h_2\tanh h_2 + \cdots\} \tag{7}$$

与 Wheeler 結果相类似[10].

符　号　說　明

A_v——240°、15 大气压时单位体积，单位时間內轉化的 $CO + H_2$ 量，毫升/毫升-小时，

S——空速，1/时，

T——絕对溫度，°K，

A_{Fe}——240°、15 大气压时单位重量，单位时間內轉化的 $CO + H_2$ 量，毫升/克-小时，

$S_{50\%}$——240°、15 大气压下使 CO 轉化 50% 的空速，1/时，

ρ_B——还原后床层堆积比重，克/毫升，

E——視活化能，千卡/克分子，

D——扩散系数，厘米²/秒，

D_g——气相扩散系数，区别于液相扩散系数 D_l，厘米²/秒，

D_{eff}——有效扩散系数 $\simeq \frac{1}{2}\theta D$，

θ——孔隙率，%或小数，

G——質速，克分子/毫升-秒，

α——轉化率，%，

f——表面有效利用率，小数，

γ——反应速度，毫升气体/毫升催化剂-小时，

p_{H_2}, p_{CO}——H_2、CO 的分压，大气压，

h——模数，对均一孔径：单个孔 $h = L\sqrt{\frac{2k_s}{rD}}$

$$\text{单位体积催化剂 } h = \frac{a}{3}\sqrt{\frac{2k_s}{rD}}$$

$$\text{对非均一孔径：} h = L\sqrt{\frac{2k_s\xi}{rD}} \text{ 或 } \frac{a}{3}\sqrt{\frac{2k_s\xi}{rD}}$$

r_1, r_2——孔半径，厘米，

L——孔长，厘米，

a——顆粒直径，厘米，

k_s——表面反应速率常数，单位与反应級数有关，

ξ——孔隙分布系数，

V_g——催化剂的孔体积，毫升/克，

C——反应物浓度，克分子/毫升，

孔口浓度为 C_0，反应床层入口处为 C_0'，

S_g——催化剂比表面积，米²/克，

k_v——单位体积內的反应速率常数，单位与反应級数有关，

S_x——单个顆粒催化剂的外表面积，厘米²/个，

ρ_p——催化剂水銀比重，克/毫升.

STUDIES ON THE GRANULAR FUSED IRON CATALYST III.

THE EFFECT OF LIQUID-PHASE DIFFUSION IN HYDROCARBON SYNTHESIS

CHANG LIN-YANG & CHI CHIN-SHÜ

(Institute of Petroleum, Academia Sinica)

ABSTRACT

The author's previous work indicated that the activity of granular fused iron catalysts decreased seriously with time due to the gradual plugging up of the pore volume of catalysts by the high boiling point products. In this paper, the activity data were treated with Wheeler's internal diffusion law mathematically. And the results suggest that the rate is a chemical controlling one in the initial period of the synthesis, and the coefficient of the catalysts surface is of 0.98 (with space velocity 1000 hr^{-1}, CO conversion 90% or so). When the catalysts pore volume are plugged up by the high boiling point products (whether the pore to be micro or macro), the rate becomes an internal diffusion controlling one, and the effectiveness of the catalytic surface changed into 0.082. The calculated coefficient of diffusion is of 2.4 10^{-5} cm^2/sec, which is in agreement with the magnitude of liquid-phase diffusion.

Under the diffusional controlling conditions, the activity level of catalysts depends upon D_{eff}, k_s and S_g, by the rate law $k \propto \sqrt{D_{eff} \cdot k_s \cdot S_g}$. Where change of effective diffusivity. D_{eff}, under the liquid phase conditions is not essential. But both the specific reaction rate, k_s, and the effective surface, S_g are the major factors to the catalytic activity improvements.

Therefore the precipited iron catalysts, owing to its high specific surface area and high specific activity, may be the promising one of the granular catalysts suitable for the high space velocity synthesis.

第5卷 第2期 燃料学报 Vol. 5, No. 2
1960年4月 ACTA FOCALIA SINICA April, 1960

低压氢气下粗苯的脱硫精制*

馮昌貼 梁东白 張馥良 陈国权**
(中国科学院石油研究所)

提 要

用低压氢气、焦炉气或煤气的加氢法代替硫酸法来精制粗苯,可以提高精制率和产品质量(特别是满足合成用苯所需的低硫规格).

制备并評价了四种类型催化剂,以 Mo-Co-Al 和 402 的活性和选择性为最好. 402催化剂并經多次驗証,其較长期运轉的結果也甚为良好.

考察了操作变数(温度,空速,氢分压)对过程的影响. 在試驗温度范围內(320—400°),脫硫效率随温度上升而提高. 在考察的空速范围內,未轉化硫的浓度对数值和假反应时間有直綫关系. 粗苯脫硫可以用一級反应表示. 温度和反应时間对溴价变化的影响和对硫一样有一致的趋向.

在合适的条件下获得的精制結果为过程油收率达 98%,氢消耗 0.4%,精制油溴价自原料 10.6 降至 0.5,脫硫率 97%. 分餾后所得产品的质量不但都能符合冶金部对純品要求的規格,而且苯中噻吩硫已降至 15ppm 以下.

从分餾及色譜分析結果計算了苯类回收率,苯为 98.6%,甲苯 105.5%. 由 109.5° 前餾分中主要飽和烴組成估計,产品分餾不会有很大困难.

一、緒 言

作为化学工业重要原料的苯类产品,其主要来源来自炼焦过程中的副产品回收,由其中得到的粗苯除极大部分为芳香族烴类外,尙含有相当量的不飽和烴(5—15%)、硫化物(0.6—2.0%)、氮化物(0.01—0.5%)和氧化合物(0.8—2.7%). 特别是在不飽和烴和硫化物中,有些成分的沸点和芳香烴的沸点非常接近,故借一般蒸餾方法得不到純淨的苯类产品,而必須用其他方法加以精制.

文献上提出不少粗苯精制方法,如酸洗、加氢及其他化学处理方法,或者是共沸蒸餾、抽提蒸餾等物理分离方法. 但是目前在工业上大規模使用的为酸洗和加氢方法,在过去則主要为酸洗法.

一般采用的硫酸洗滌方法,不外乎根据需要,变更酸的浓度以获得不同精制程度的产品,以及采用不同的分餾和精制步驟使过程更为合理. 但无論如何,都不可避免地存在下列缺点:(1)油品損失較大,(2)硫化物只能部分除去,(3)产生难以处理的酸渣. 如果要得到含硫低的高級合成用苯,还必須进一步加工除去二硫化碳及噻吩,这将导致更大的損失.

---

* 1959年12月1日收到. 本文曾在1959年11月中国科学院主办的催化研究工作报告会上宣讀.
** 参加工作者还有吳荣安、陈太敬等.

应用加氢精制方法就沒有上述缺点. 因为只要精制,除去非烴原子时,理論收率一定是高的,同时在加氢过程中,脫硫反应是比較容易进行的. 因此苏联和很多資本主义国家都先后进行了該法的研究和工业化[1-15].

从各国所得的結果看来,采用加氢精制方法,收率可以达98%,还可以回收一部分硫磺,更主要的是产品質量很好,苯的含硫量不难降到百万分之十以下. 加氢精制的缺点是会有少量芳烴的加氢、飽和分的增加,导致芳烴的損失和分餾的困难,增大了热能消耗[8,9,16,17],但是可以采用选择性好的催化剂和合适的过程条件以減弱甚至消灭上述現象,而且将加氢法与抽提法或結晶法联合,很容易获得冰点高的純苯[8,10]. 何况加氢法的高液收率及能够达到的脫硫程度远非硫酸法所能及.

从目前各国对加氢法应用的情况来看,西德、法国、美国、日本等十一个国家已建成的工厂共18个,年处理量已达到百万吨以上,此外还有八个工厂在1959年也要投入生产,可見該法已越来越受到重視,而且正处在継續发展的阶段.

随着我国国民經济的不断发展,对优質苯类的要求日益增多,我們采用加氢法研究了粗苯的精制,本文报导的是在低氢压下精制粗苯的研究結果.

二、試驗方法

試驗是在本所通用的微型連續設备中进行的.

催化剂选择試驗大部分使用容积为25毫升的反应器,三个反应器同置于一个用电炉加热的銅块內,每次可同时比較三个催化剂,反应器温度系測量銅块的温度. 最后的粗苯加氢精制評价試驗在容积为50毫升反应器內进行,反应温度是測量反应器本身温度.

氢气預先压縮在高压儲气筒內,減压至稳定器,与油混合入反应器,在反应器內經預热段进入催化剂层,反应后产品經冷却,油与气分离. 在进行物料平衡試驗时,气体还經过附加的活性炭吸收装置以吸收揮发的輕餾分. 加氢精制油用1:1体积比的浓度为5%的NaOH洗滌,除去溶解于油中的H_2S后进行分析. 加氢反应恆定时間从2小时至12小时,視操作条件而定. 本系列試驗都是使用純氢在20气压下进行,温度: 320—420°, 空速: 0.5—8.0, 氢油比为600/1(实指废气).

原料和精制油的分析方法:比重是用韦氏天平,溴价測定用电眼終点仪法. 定硫用点灯法(重量法),硫酸比色系按冶金部方法. 分餾是在30理論塔片的分餾柱內进行. 組成分析是用固-液有色指示剂快速色譜和气液分配色譜进行的.

三、催化劑选择

可以作为加氢脫硫催化剂的化合物种类甚多,其中在工业上采用最多的是不同組合的第六族和第八族金属的氧化物和硫化物,尤以氧化鋁为載体的鉬酸鈷和純硫化鎢-硫化鎳为最通用.

我們制备并比較了四种类型的催化剂,它們是Mo-Al, W-Ni, 402和Mo-Co-Al.

原料油采用大連化工厂高温焦化所回收的粗苯,其性質如下:

比重 d_4^{15}	0.8864	折射率 n_D^{20}	1.5036
溴价(克/100克)	9.4	硫含量(重量%)	0.27
恩氏蒸餾(℃):	初餾点	79℃	
	10%	85℃	
	70%	94℃	
	90%	112℃	
	終餾点	209℃	

催化剂比較試驗的操作条件为 380°、20 大气压、1.0 液体空間速度、600/1 氫油体积比．結果列于表 1．

表 1　四种催化剂比較

催化剂	精制油性質				脫硫率 %
	d_4^{15}	n_D^{10}	溴价 g/100g	硫含量重量%	
107 (Mo-Al)	0.882	1.5028	1.8	0.062	77.0
152 (W-Ni)	0.854	1.4805	0.3	0.028	89.6
402	0.879	1.4998	0.4	0.015	94.5
205 (Mo-Co-Al)	0.881	1.5017	0.4	0.011	95.9

从表 1 可以看出：这四种类型的催化剂的脫硫活性次序是 Mo-Co-Al ≥ 402 > W-Ni > Mo-Al；对烯烴加成活性次序是 W-Ni = Mo-Co-Al=402 > Mo-Al．

W-Ni 催化剂在脫硫率不高的情况下，生成油的比重已低至 0.854，折射率为 1.48 左右，表明有相当部分的芳烴已被加氫．在 Mo-Co-Al 催化剂上所获得的生成油的比重、折射率比 402 的略高，色譜分析結果說明精制油中芳烴含量前者也較后者稍高．所以对芳烴的加氫性能是：W-Ni > 402 ≥ Mo-Co-Al．

从这四种催化剂的以上三种反应性能看来，所制备的 Mo-Co-Al 和 402 二催化剂的加氫脫硫活性和保留芳烴不被加氫的选择性良好，均能符合我們的要求．

其后，对 402 催化剂进行了重复制备及較长期的运轉試驗，結果見表 2．

表 2　402 催化剂重覆試驗結果

实驗編号	催化剂編号	反应条件		精制油		
		溫度(℃)	空速	溴价	硫含量	脫硫率
C_B 904 II-2-4	402_A	380	1.0	0.4	0.015	94.5
C_B 905 II-8-9	,,	380	1.0	0.3	0.016	94.1
C_B 907 II-1	,,	380	1.0	0.5	0.007	91.1
C_B 906 III-1-8	402_B	380	1.0	0.5	0.009	96.7
C_B 906 III-15-17	,,	380	1.0	0.4	0.009	97.4*
C_B 906 III-24-26	,,	380	1.0	0.4	0.014	95.7*
C_B 913 II-1-6	402_C	380	1.0	0.5	0.018	93.3

* 原料硫含量为 0.33．

用不同批数制得的 402_A、402_B、402_C 催化剂加氫精制所得产品的溴价各为 0.4—0.5，

脱硫率为 94.5%、96.7%、93.3%，活性均可重复并获得良好結果.

就催化剂的稳定性而言，402_A 自 C_B 904-II 至 C_B 907 次試驗共处理了 450 倍油量后，生成油的溴价和硫含量仍处于相近的水平. 同样，402_B 在处理 350 倍油后仍具有良好的加氢精制性能.

根据以上情况看来，推測催化剂稳定性是相当好的.

四、操作件条影响

考察了温度(320—400°)及空速(0.5—8.0)的改变对 402 号催化剂在上述条件变动范围内的性能变化，并附带地探索了氢分压的影响. 所获得的結果見图1—5.

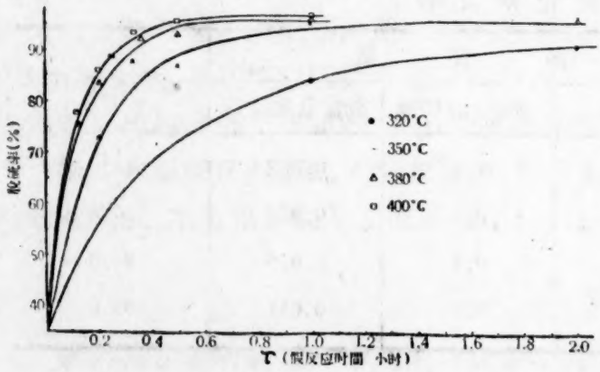


图 1

自图 1 可見，脫硫效能随温度上升而提高；在假反应时間为 0.4 小时处，不同温度的影响表現得最明显，图中 320° 至 380° 的三条綫距离最大，表明 320—350° 以及 350—380° 之間反应速度的温度系数是較大的，而再升高温度至 400°，結果提高不是很大. 硫含量随反应时間增长而減少，在高温及高浓度时其減值为最大，但从图中可以看到，当脫硫率达95%左右时，此后很难提高，而且在甚短的反应时間內，它們仍能有相当大部分轉化，这种情况可能是由于粗苯中不同的硫化物的反应速度差异甚大所致.

由图 2 可見，精制油的硫量百分数的对数值和 τ (假反应时間)有着比例的关系. 所以認为在所考察的条件下，自煤气回收得的粗苯的脫硫反应，可用一級反应公式来表示.

試驗所用原料油的硫含量为 0.27. 但从图2中可以发現綫束的交点在 τ 为 0 时，并不是交在 0.27 (图中黑点) 处，由此看出有相当部分的硫化物它們是很快轉化的，或是通过热反应轉化的，推測这些容易轉化的硫化物为 CS_2 和 RSH 等，因为在精制油中沒有发現 CS_2 的存在.

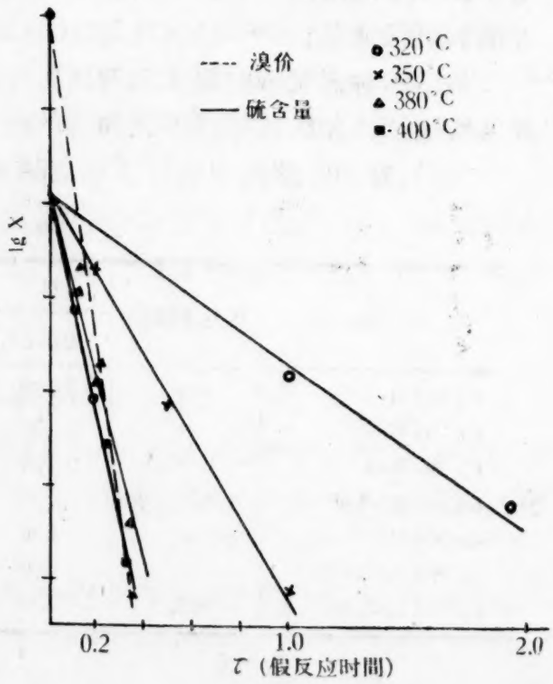


图 2

自图 2 計算得 402 催化剂在氢分压为14大气压力下的总包反应速度常数 k 值，在各不同反应温度下分别为：

$$k_{320^\circ} = 0.94; \quad k_{350^\circ} = 2.17;$$
$$k_{380^\circ} = 5.05; \quad k_{400^\circ} = 5.75.$$

温度系数 k_t 值为：

$$k_{t(320-350^\circ)} = 1.32; \quad k_{t(350-380^\circ)} = 1.33$$
$$k_{t(380-400^\circ)} = 1.08$$

以上述各温度下的 $\ln k$ 值作出图 3，可以看到温度对反应速度的影响在 320—400° 范围内基本上可以用阿累尼斯公式表示，由斜率求得視活化能 $\Delta E = 19800$ 卡．这里有一个值得指出的現象：380—400° 之間的 k_t 值較前二个温度間的 k_t 值为小，綫段有弯曲的趋势，温度在这一范围内的升高对加快精制反应的进行已不及在 380° 以前那样有利，意味着开始有不利于总包反应速度增加的因素出現．

温度、时間对溴价变化的影响和对硫一样，有一致的趋向．

不同轉化深度时的溴价和硫量的关系示于图 4，不同温度下，随着反应时間的減少，溴价殘留率的增加比硫量殘留率的增加为快，前者受反应时間的影响較后者为明显，当以精制油溴价的对数值和假反应时間作图时所得到的直綫其斜率較硫的为大（見图 2 的虛綫），上述情况說明不飽和鍵的加氫速度較硫化物加氫速度为快．

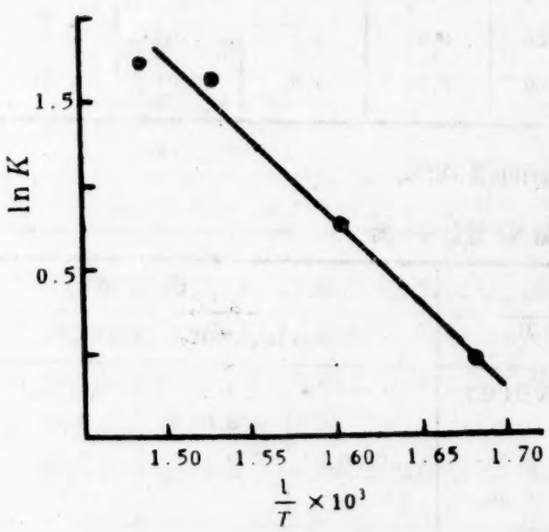


图　3

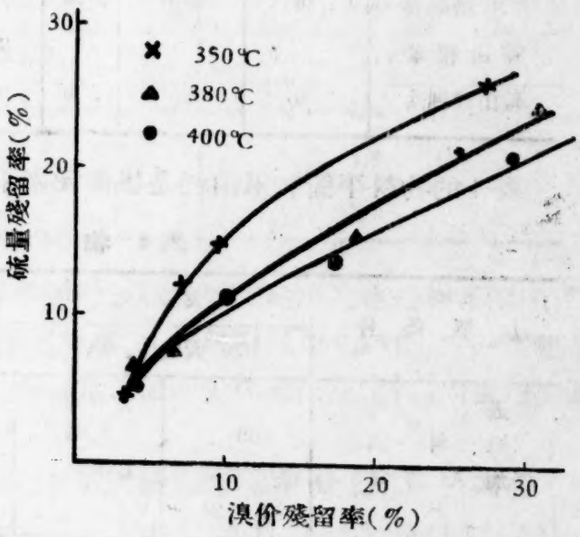


图　4

同一溴价殘留率而不同温度时，硫量殘留率的改变是不大的，最多差别为 5—6%，也即是說温度对二者相对速度改变的影响是較小的，一般看来，較高温度对脫硫是比对烯烴加氫稍为有利的．

从烯烴和硫化物在过程中轉化的情况来看，粗苯加氫精制即使用来制取动力苯，与硫酸洗滌法比較，都具有空速大、效率高、保留部分烯烴、高精制率等优点．

我們在接近于工业的操作条件（380°、1.0）下观察了氫气分压的影响，从图 5 可見，它的影响是不大的，即使低至 8 大气压时仍能有百分之九十几的轉化，对402催化剂而言，20 大气压力的氫分压已能使硫近乎全部轉化．

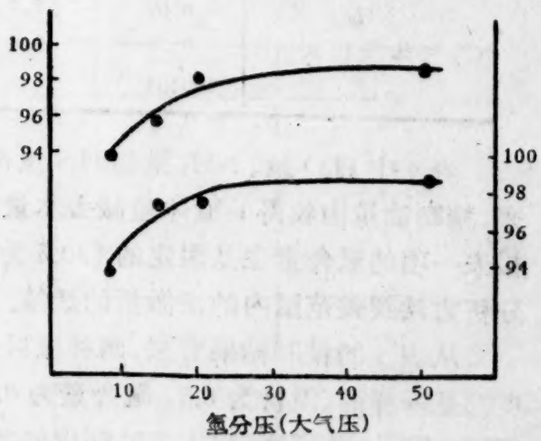


图　5

五、物料平衡及产品評价

根据条件試驗結果，采用了合适的温度380°，在1.0及3.0空速下分别对大連化工厂及鞍山粗苯进行了物料平衡試驗及产品評价.

由于在380°、1.0空速下的結果和在380°、3.0空速下的結果甚为相近，故仅列出3.0空速的結果于表3.

表3 原料粗苯和精制油的元素分析

	操作条件			C	H	O	N	S
	压力(大气压)	温度(℃)	空速					
大化粗苯				91.05	7.95	0.69	0.07	0.24
大化精制油	20	380°	3.0	91.74	8.20	0.06	0.00	0.01
鞍山粗苯				90.80	8.04	0.75	0.08	0.33
鞍山精制油	20	380°	3.0	91.60	8.29	0.09	0.01	0.01

表4的物料平衡和氢消耗是根据元素平衡而得到的.

表4 物料平衡及氢平衡

加氢条件	大化粗苯			鞍山粗苯		
	20大气压、380°、空速3.0			20大气压、380°、空速3.0		
进料		H%	氢量(克)		H%	氢量(克)
原料油	100	7.95	7.95	100	8.04	8.04
加入氢量	0.33	100	0.33	0.36	100	0.36
	100.34		8.28	100.36		8.40
出料						
精制油	98.67	8.20	8.09	97.94	8.29	8.11
活性炭吸着油	0.50	12	0.06	0.90	12	0.11
H_2O	0.63	11.1	0.07	0.66	11.1	0.07
H_2S	0.23	5.9	0.01	0.32	5.9	0.02
NH_3	0.07	17.7	0.01	0.07	17.7	0.01
气体及損失	0.23	19.6	0.04	0.46	19.6	0.08
	100.34		8.28	100.36		8.40

表4中H_2O量、NH_3量和H_2S量都是由原料粗苯和精制油的N、O、S平衡計算得来，精制油量由收得的液体量減去水量而得，活性炭吸着油是以$C_{5.5}H_9$来代表的，气体及損失一項的氢含量也是假定的(30%为C_1 70%为C_4)，实际气体分析得到的結果是属于分析方法誤差范围内的很微量的数值.

从表5的精制結果看来，两种原料虽然硫含量及溴价有所不同，但最后达到的精制程度都是一样的，溴价为0.5，硫含量为0.01. 对脱硫率而言，原料中含硫較多的鞍山粗苯則反更高，由此看来，决定产油純度的不一定在于最初的原料杂質含量，而可能是主要在于原料中最后难以除去的杂質含量.

表 5　两种粗苯精制結果（20 大气压、380°、空速 3.0）

		大化粗苯	鞍山粗苯
原料粗苯	比重 d_4^{15}	0.8866	0.8841
	折射率 n_D^{20}	1.5036	1.5026
	硫含量(重量%)	0.24	0.33
	溴价(g/100g)	9.4	10.6
精制油收率(重量%)(包括活性炭吸着油)		99.2	98.8
气体及損失(除 H_2S、NH_3 外)		0.2	0.5
氫消耗		0.34	0.36
精制油	比重 d_4^{15}	—	0.8787
	折射率 n_D^{20}	1.5018	1.5002
	硫含量(重量%)	0.01	0.01
	溴价(克/100克)	0.5	0.5
脫硫率 (%)		95.8	97.0

从精制前后的 N、O 含量看来，在脫硫过程同时，脫氮脫氧的程度也是相当深的，过程的油收率为 98% 以上，可見发生的主要是淨化反应．氫气消耗为 0.35%，对一吨粗苯而言，氫氧消耗量为 39 标准立方米，由元素平衡計算的氫耗量仅是反应氫耗，尙未包括氫气在油中溶解所引起的消耗．

原料油及合并所得的精制油在有 30 理論塔层的实驗室装置中分餾成下列餾分：79.5°，前，79.5—80.5°，80.5—109.5°，109.5—111°，111—136.5°，136.5—141.0°，141—160°，160—180°．其餾分分布列于表 6（分餾損失自 0.2—2.3，已按比例分摊于各餾分中）．从加氫前后餾分分布看来，苯头分有所增加，111—141° 餾分也有增加，141° 以后

表 6　鞍山、大化两种原料粗苯及其精制产品分餾結果

餾分 (℃)	鞍山		大化	
	原料	产品*	原料	产品*
~79.5	2.5	4.4**	2.1	2.7
79.5—80.5	78.4	77.3	78.4	77.0
80.5—109.5	2.3	1.9	1.2	1.9
109.5—111	7.3	7.3	9.6	9.6
111—136.5	1.2	2.1	1.0	1.8
136.5—141	1.5	1.8	1.3	2.0
141—160	1.4	0.9	1.4	0.6
160—180	1.3	1.6	0.9	1.0
180以后	3.9	—	3.8	3.4

* 操作条件为 380°、空速 3.0．

** 切割时超过預定溫度．

的餾分減少也較明显. 从这些餾分的变化,初步可以看出不純物在精制后的轉化,有不少轉化为飽和烴进入 79.5° 前餾分中,也有不少轉化为芳香烴进入二甲苯、乙苯餾分中.

关于苯及甲苯餾分的評价結果列于表 7、8 中.

表 7 79.5~80.5° 餾份性状

性状	鞍山		大化	
	原料	产品	原料	产品
折射率 n_D^{20}	1.5008	1.4996	1.5008	1.5009
硫酸比色	>5	0.2-	>5	0.1
溴价(克/100毫升)	1.00	0.17	0.76	0.10
硫含量(重量%)	0.150	0.003	0.141	0.002
噻吩硫(%)	—	0.0015	—	0.0003
芳烴含量(重量%)	99.2	99.0	—	—
烷-烯烴含量(重量%)	0.3	1.0	—	—

表 8 109.5—110° 餾份性状

性状	鞍山		大化	
	原料	产品	原料	产品
折射率 n_D^{20}	1.4953	1.4962	1.4962	1.4968
硫酸比色	>5	0.4-	>5	0.3
溴价(克/100毫升)	5.5	0.25	9.2	0.15
硫含量(重量%)	0.150	0.002	0.130	0.001
芳烴含量(重量%)	98.5	99.0	—	—
烷-烯烴含量(重量%)	0.7	1.0	—	—

鞍山和大化二原料粗苯中,其主要餾分为苯、甲苯、二甲苯,它們的含量达90%. 这些餾分中都带有相当量的有害不純物,含硫量在千分之几. 不飽和化合物随餾分沸点的升高而增多.

加氫后, 它們的質量都能符合冶金部对这些純品的要求規格, 溴价降低至 0.1—0.3, 比色 0.2—0.7. 与酸洗法比較,其最突出点是硫含量已減少到十万分之几,苯餾分含噻吩硫为百万分之三至十五. 在酸洗时,用95%浓度的酸精制后,苯餾分尙含硫百万分之四百之多,应用酸洗法很难滿足高級合成用苯的要求,而且引起大的損失.

在数量上說,加氫过程的回收率是高的,达 98% 以上. 对鞍山原料及产品的各餾分进行了色譜分析, 160° 前各餾分的色譜分析結果列于表 9 中, 其中除苯及甲苯二餾分的芳烴量是由碘仿法快速色譜測得外,均由气液分配色譜測得. 根据分餾及色譜分析結果的計算,求得主要苯类产品加氫后的回收率(对 100 克原料而言).

原料含	苯 80.0 克	甲苯 9.56 克	二甲苯、乙苯約 2.22 克
加氫后	苯 78.8 克	甲苯 10.1 克	二甲苯、乙苯約 3.34 克
回收率	苯 98.6%	甲苯 105.5%	

与酸洗法比較,加氫法的优越性在于甲苯、二甲苯餾分的回收高,它們在酸洗时,由于取代基的存在,很易磺化,因而損失是較大的, 而加氫結果非但沒有損失, 而且尙有所增

表 9　鞍山粗苯精制前后 ～79.5°、80.5～109.5°、111～160° 各餾份組成

		2-甲基戊烷，环戊烷	正己烷	甲基环戊烷	苯	甲基环己烷	噻吩	甲苯	邻、間、对二甲苯、乙苯
79.5° 前	原料	5.3	3.7	0.7	56.0				
	产品	22.2	2.1	4.1	68.7				
80.5 至 109.5°	原料				44.5	1.5	1.5	50.2	
	产品				13.4	2.4		84.2	
111 至 160°	原料							29.5	54.2
	产品							2.71	72.0

长.

苯的減少原因可能是由于样品收集和分析过程中的損失.

甲苯增加原因估計为甲基苯胺、苯腈和甲酚等的还原所致，因为原料中含氮、氧化合物不少.

二甲苯及乙苯的增加，其主要原因是苯駢呋喃、苯乙烯的加氫，这二化合物在粗苯中存在量也較多.

加氫产品的分餾也是加氫精制法中要注意的一个問題. 某些飽和分在蒸餾时将和苯形成共沸混合物，其中最严重的是环己烷和二甲基戊烷，它們与苯的共沸組成各为 49.5%（苯）和 48.3%（苯）. 甲基环戊烷和正己烷与苯的共沸組成各为 9.4%（苯）和 4.7%（苯）. 此外，甲基环己烷和正庚烷含量的多寡也会影响苯的冰点，而把它們分离須增加能量消耗，总之加氫过程中飽和分增加会引起芳烴的損失及增加热量的消耗.

从 109.5° 前的餾分組成看来，其中所含的主要飽和分为环戊烷和 2-甲基戊烷，約占这些餾分中飽和分总量一半以上；沒有发現二甲基戊烷和环己烷的存在，由此看来，分餾这样的产品不会有很大困难. 表 7 中苯餾分含飽和分不少，主要是分餾时只用了 3—5/1 的迴流比，效率甚差所致.

从上述的产品回收量及产品質量看来，本法与酸洗比較，其优越性是卓越的. 为了使本法能广泛采用，业已进行直接使用煤气为原料气的加氫，并已获結果.

結　論

（1）所制备的四种加氫脫硫催化剂中，以 Mo-Co-Al 类型的活性和选择性为最好，402 类型的次之.

（2）402 催化剂具有良好的加氫脫硫精制活性和稳定性.

（3）以 402 催化剂，在 20 大气压、氫油比 600:1 下，采用 380° 和 3.0 空速是合适的. 加氫过程精制油收率达 98% 以上. 氫耗約为 0.4. 苯的損失很少（回收率 98.6%），甲苯、二甲苯量則有增加. 苯的質量較硝化級好，含硫量 0.003% 以下，甲苯、二甲苯也达到純品規格.

（4）在所考察的条件下，自煤气回收得的粗苯的脫硫反应可用一級反应来表示.

参 考 文 献

[1] Krönig, W., "Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen", S. 166, Springer-Verlag, Berlin, 1950.
[2] Urban, W., *Erdöl u. Kohle*, **4**, 279 (1951).
[3] Nonnenmacher, H., Reitz, O. u. Schmidt, P., *ibid.*, **8**, 407 (1955).
[4] Novak, H. u. Liebich, H. G., *Brennstoff-Chem.*, **35**, 308 (1954).
[5] Müller, K., *Gas- u. Wasserfach*, **98**. 686 (1957); *Coke & Gas*, Oct., 415 (1958).
[6] Fitz, W., *Gas- u. Wasserfach*, **99**, 1258 (1958); *Mines*, **12**, 343 (1957).
[7] Cronan, C. S., *Chem. Eng.*, **66**, No. 1, 110 (1959).
[8] Middleton, R. & Bradley, D., *Gas World*, **149**, Coke Section 5 (1959).
[9] Spencer, D., *Ind. Chemist*, **34**, June, 287 (1958).
[10] Deanesley, *Gas World*. **147**, Coke Section 27 (1958).
[11] Bochmann, *ibid.*, **147**, Coke Section 31 (1958).
[12] Зыков, Д. Д., Караваев, Н. М. и Кондуков, Н. Б., *Кокс и химия*, № 12, 33 (1957).
[13] Васильева, Н. В. и др., *Узбекский хим. журн.*, № 2, 73 (1959).
[14] 安东新午, エールタール, **7**, 563 (1955); **10**, 269 (1958); **10**, 469 (1958).
[15] Reitz, O., *Erdöl u. Kohle*, **12**, 339 (1959).
[16] Grothe, W., *ibid.*, **6**, 450 (1953).
[17] Trefny, F., *ibid.*, **8**, 874 (1955); *Coke & Gas*. Nov., 465 (1958).

HYDROFINING OF CRUDE BENZOLE UNDER LOW HYDROGEN PRESSURE

Feng Chang-yi, Liang Dong-bai, Chang Fuh-liang & Chen Kuo-chuan
(Institute of Petroleum, Academia Sinica)

Abstract

Four types of catalyst were prepared and evaluated. Both the Mo-Co-Al and "402" type catalyst were found to possess high activity and selectivity. The "402" catalyst was chosen for the subsequent investigations.

Effect of process variables, such as temperature, space velocity and hydrogen partial pressure were studied. At a total pressure of 20 atm. with pure hydrogen, as the reaction temperature varied from 320—400°C, the sulfur reduction was found increased with temperature. Within the above mentioned experimental conditions, desulfurization of crude benzole could be represented as a first order reaction. Bromine number reduction showed the same tendency as sulfur removal with regard to temperature and space velocity.

Under 20 atm., 380°C, LHSV 3.0, the yield of raffinate attained 98% (wt.); hydrogen consumption was 0.4% (wt.). Bromine number of crude benzole was reduced from 10.6 to 0.5; sulfur reduction reached 97%. The benzene, toluene and xylenes obtained by fractionation were of "pure grade" quality. Thiophene content in benzene was less than 15 ppm. The recovery of benzene and toluene, found by analysis with fractionation and chromatography methods, was amounted to 98.6% and 105.5% respectively.

第5卷 第2期 燃料学报 Vol. 5, No. 2
1960 年 4 月 ACTA FOCALIA SINICA April, 1960

各种冲洗溶剂对活性炭吸附分离低凝固点潤滑油的影响*

宋俊林 于永忠**
(中国科学院石油研究所兰州分所)

提 要

研究了二十一个溶剂在活性炭上的冲洗能力和对分离低凝固点潤滑油的影响. 这些溶剂在活性炭上的冲洗作用很不同于在极性吸附剂上的冲洗作用. 在同类型的溶剂中,分子量大的冲洗能力强,正构的比异构的强;醇类的冲洗作用最弱,甲醇和水对吸附在活性炭上的油完全沒有冲洗作用. 二硫化碳是最强的脫附剂,但是它不能分离出低凝固点餾分. 用甲乙酮作冲洗剂时,得到的-55°油最多,但是沒有得到最低凝固点的餾分,而且曳尾很厉害. 低沸点飽和烴类是最适宜于从潤滑油中分离低凝固点餾分的溶剂,苯适于脫附在活性炭上吸附得比較强的物质.

前 言

从吸附分离和热扩散分离的实驗結果[1],說明用撫順活性炭作吸附剂的吸附分离是制取低凝固点潤滑油的一个有效方法. 在吸附分离中,不同类型的冲洗剂及其性质能影响吸附分离的結果,在国外,有不少人研究了不同溶剂对各种吸附剂的冲洗能力[2-5],并有人証明溶剂的冲洗能力与介电常数成比例[6]. 但是,不同溶剂在活性炭上的冲洗性能研究,在文献上尙未有过比較全面的报道. 因此,我們对常用的一些冲洗剂进行了研究,以期在用活性炭分离低凝固点潤滑油中,能够找到最适当的冲洗溶剂和脫附溶剂.

实 驗 部 分

1. 实驗条件

在每次实驗中,均用60—180篩眼撫順活性炭填充于內径为1.5厘米的玻璃柱中,填充高度为60厘米左右,原料油为玉門原油的345～370°餾分,經过在-35°溶剂脫腊和硫酸白土处理等过程,凝固点为-35°,折射率为1.4861. 原料油未加入活性炭柱之前,分别用与所用冲洗溶剂相同的溶剂稀释(1:1). 吸附平衡24小时. 活性炭用量为原料油的500%. 所有实驗都是在室温下进行的.

表1为各种冲洗溶剂的物理化学性质.

2. 实驗結果

以溶剂冲洗吸附剂,分别記录其流出物量,流出物于真空干燥器內蒸去溶剂至恆重,

* 1959年8月4日收到.
** 参加工作者还有孙守鎂及中山大学实习学生邓云祥.

表1 冲洗溶剂的名称和性質

溶剂名称	純度	折射率 (n_D^{20})	溶剂名称	純度	折射率 (n_D^{20})
30～60° 石油醚	无芳烴和烯烴	—	甲乙酮	极純	1.3790
60～80° 石油醚	无芳烴和烯烴	—	甲醇	分析純	1.3292
正庚烷		1.3878	无水乙醇	分析純	1.3618
异辛烷	ГОСТ 4374—48	1.3914	正丙醇	色层用	1.3850
环己烷	色层用	1.4260	异丙醇	极純	1.3772
环己烯	B.D.H.实驗室試剂	1.4465	四氯化碳	分析試剂	1.4600
苯	三級	1.4990	三氯甲烷	分析試剂	1.4448
甲苯	化学純	1.4951	吡啶	分析試剂	1.5040
乙醚	分析純	1.3527	二硫化碳	分析用	1.6258
正丁醚	純	1.3988	蒸餾水		1.3333
丙酮	純	1.3610			

各溶剂冲洗出的流出物中含油量情况分别表示于图1—3中.

从图1—3表示的实驗結果看出，60—80°精制石油醚的冲洗能力比30—60°的精制石油醚強；正丁醚的冲洗能力比乙醚強；甲乙酮比丙酮強；醇类的冲洗能力次序为丙醇>乙醇>甲醇. 一般来說，在同类型溶剂中，分子量大的冲洗能力比分子量小的強；而正构的比异构的冲洗能力強，如正丙醇的冲洗能力大于异丙醇，正庚烷的冲洗能力大于异辛烷.

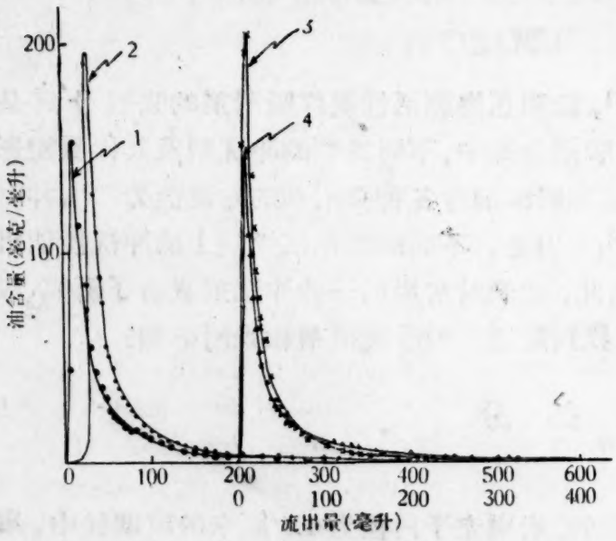


图 1

1——30—60℃精制石油醚；2——60—80℃精制石油醚；3——正庚烷；4——异辛烷.

环的碳原子数相同时，冲洗能力随环上不飽和鍵加多而增強，如苯>环己烯>环己烷.

水和甲醇不能从活性炭上冲洗出任何吸附的烴类. 吡啶冲洗液中的含油量最均匀. 醇类的冲洗能力最弱.

从油含量分布的曲綫能够确定这些溶剂对吸附在活性炭上的油的冲洗能力，它們冲洗能力的強弱次序如下：

二硫化碳>苯>氯仿>甲苯>环己烯>四氯化碳>正庚烷>60～80°石油醚>环己烷>30—60°石油醚>异辛烷>正丁醚>乙醚>甲乙酮>吡啶>丙酮>正丙醇>异丙醇>乙醇>甲醇.

从我們的实驗結果来看，这些溶剂在活性炭上吸附力的強弱，与 H. H. Strain 等在极性吸附剂上所得的試驗結果很不相同，在极性吸附剂上冲洗能力強的溶剂——如醇类和水，在活性炭上則变得最弱. 但苯对硅胶或活性炭都是強的冲洗剂.

将各溶剂冲洗出的流出物，依流出的先后次序合并成若干餾分，測定了它們的凝固点和折射率. 經各溶剂冲洗后所得的分离油的凝固点情况見图4—7.

从图4—7的結果看来，用低分子量的飽和烴和醚类冲洗所得的油的凝固点一般都很

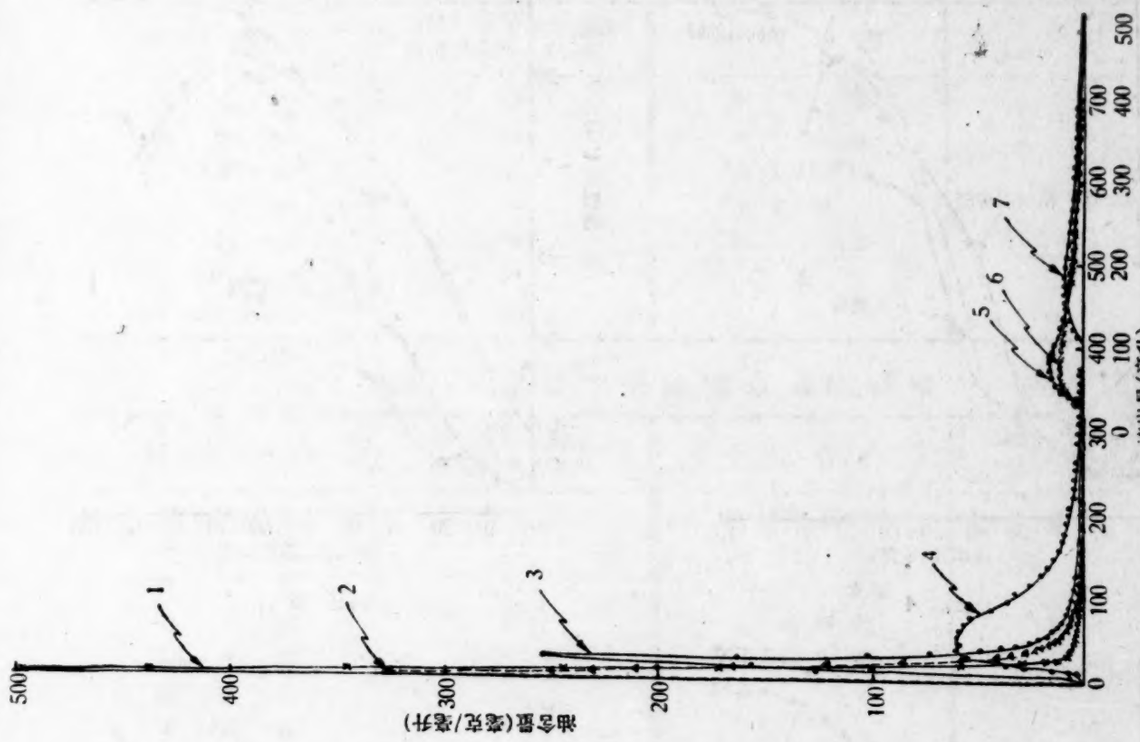


图 3

1——二溴化碘；2——三氯甲烷；3——四氯化碳；4——吡啶；5——正丙醇；6——异丙醇；7——乙醇。

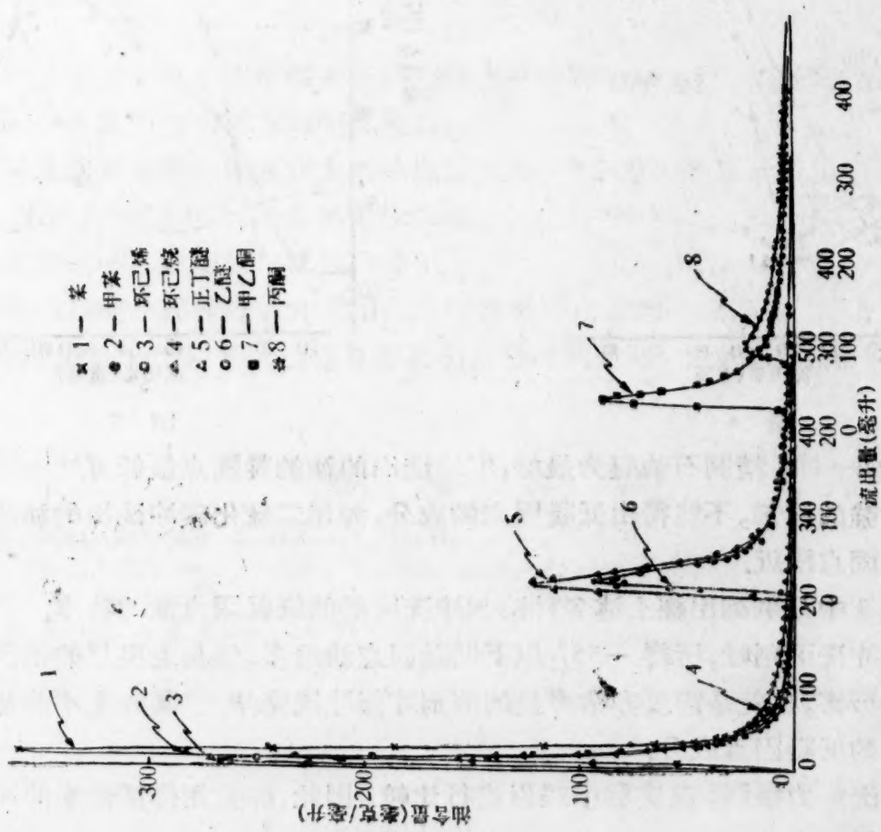


图 2

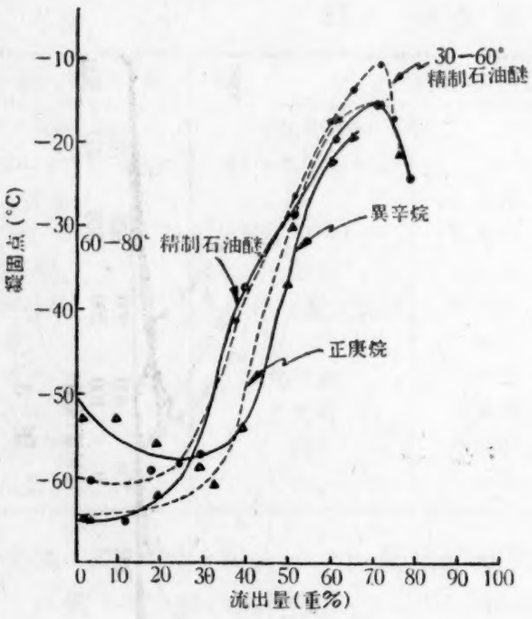


图 4

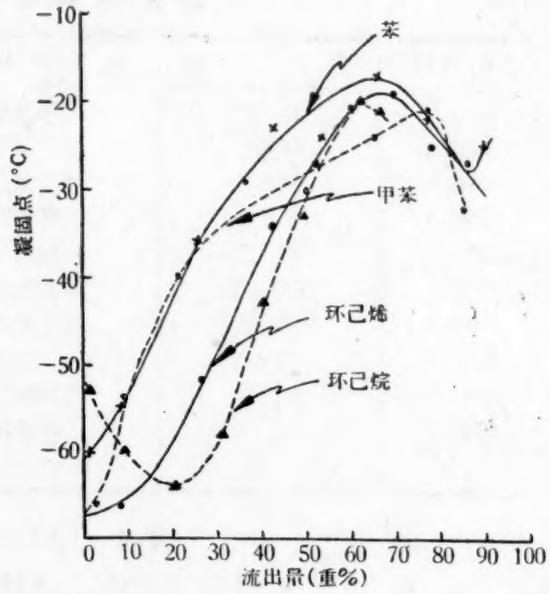


图 5

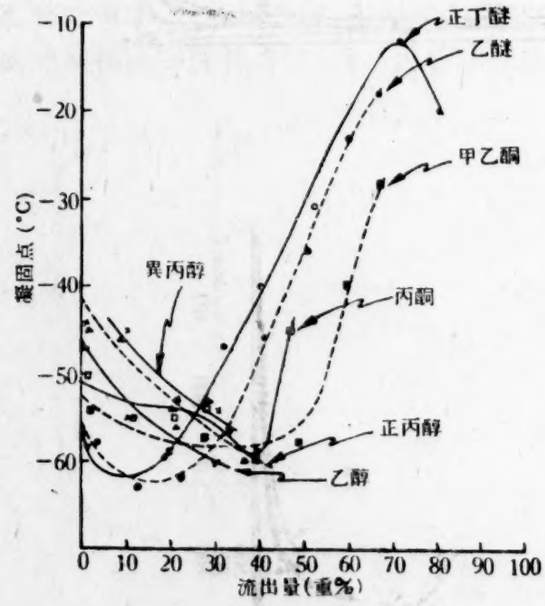


图 6

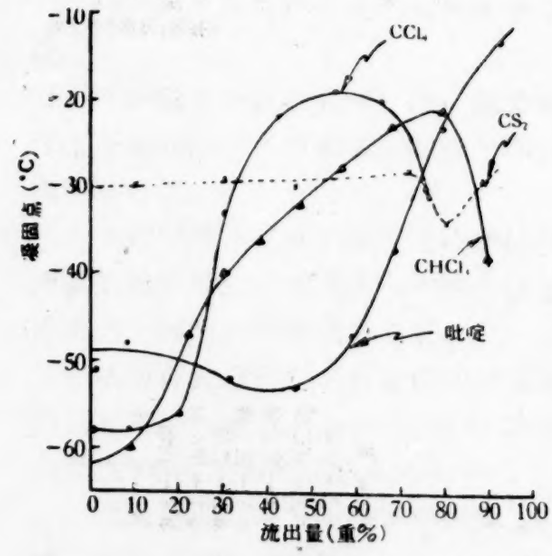


图 7

低，其中尤以60—80°精制石油醚为最好，它冲洗出的油的凝固点最低可达 −65°.

冲洗能力強的溶剂，不能得出低凝固点的成分，如用二硫化碳冲洗出的油的凝固点都在原料油的凝固点附近.

表2和表3中分别列出經上述各种溶剂冲洗所得的低凝固点油的收率.

甲乙酮作冲洗溶剂时，所得 −55° 以下低凝固点油最多，但是它曳尾的情况比低沸点飽和烴类来得厉害，也就是需要非常多量的溶剂才能冲洗完毕. 同时它不能从油中分离出 −60° 以下的低凝固点成分.

醇类的冲洗能力很弱，在实驗中难以进行比較，因此，醇类用作活性炭的冲洗或脱附溶剂是不适宜的.

表2　−55° 以下低凝固点油的收率

冲洗溶剂	−55° 以下的低凝固点油的收率（%重）	冲洗溶剂	−55° 以下的低凝固点油的收率（%重）
甲乙酮	52	正丁醚	24
异辛烷	38	环己烯	24
正庚烷	37.5	四氯化碳	21
乙醚	34	三氯甲烷	16
环己烷	34	甲苯	9
60—80° 石油醚	29.5	苯	8
30—60° 石油醚	28		

表3　−35° 以下低凝固点油的收率

冲洗溶剂	−35° 以下低凝固点油的收率（%重）	冲洗溶剂	−35° 以下低凝固点油的收率（%重）
吡啶	70	30～60° 石油醚	43
甲乙酮	63	环己烯	43
丙酮	約52	60～80° 石油醚	42
乙醚	51	三氯甲烷	40
异辛烷	50.5	四氯化碳	30
正丁醚	48	甲苯	27
正庚烷	47	苯	27
环己烷	47		

結　論

（1）确定了二十一个常用溶剂在活性炭上冲洗能力的次序，它們在活性炭上的冲洗性能很不同于在极性吸附剂上的冲洗能力.

（2）同类型的溶剂在活性炭上的冲洗能力是：分子量大的比分子量小的強，正构的比异构的強，不飽和鍵加多时，冲洗能力也加強.

（3）醇类在活性炭上的冲洗能力最弱.

（4）低沸点飽和烴类最适宜于用作分离低凝固点油的冲洗溶剂. 苯的脫附能力虽比二硫化碳弱，但是它不象二硫化碳有容易引起爆炸的危险，因此，苯还是一个最适宜的脫附溶剂.

参　考　文　献

[1] 于永忠、宋俊林，燃料学报，5，№1，16 (1960).
[2] Strain, H. H., "Chromatographic Adsorption Analysis", 1942.
[3] Trappe, W., *Biochem. Z.*, **305**, 150 (1940).
[4] Bickoff, E. M., *Anal. Chem.*, **20**, 51 (1948).
[5] Knight, H. S. & Groennings, S., *ibid.*, **26**, 1549 (1954).
[6] Jacques, W. A. & Mathiew, L. C., *J. Biol. Chem.*, **141**, 67 (1941).

THE INFLUENCE OF VARIOUS ELUENT ON THE SEPARATION OF LOW POUR POINT LUBRICATING OILS BY ACTIVE CARBON ADSORPTION

SUNG CHUEN-LIN & YU YUNG-ZHONG

(Lanchow Branch, Institute of Petroleum, Academia Sinica)

ABSTRACT

The eluting power of twenty-one solvents and their influence on the pour point of lubricating oil separated by active carbon adsorption were investigated. These solvents give very different eluting actions on active carbon as compared with the elution on polar adsorbents. In the homologous series, eluents with higher molecular weight have greater eluting power than the lower one and those with normal structure show higher eluting power than the isomeric members. Alcohols exhibit weakest eluting actions, while methanol and water cannot elute at all the constituents adsorbed on active carbon. Carbon disulfide is the most powerful desorption agent, but with this eluent low pour point fraction cannot be separated. With methyl ethyl ketone as eluent, the recovery of −55°C oil is very high, but the fraction of the lowest pour point has not yet been obtained and serious tailing-off has been observed. It is concluded that the low boiling saturated hydrocarbons are the most suitable solvents for the separation of low pour point fractions from lubricating oils and benzene is the suitable solvent for the desorption of strongly adsorbed materials on active carbon.

第5卷 第2期 燃料学报 Vol. 5, No.2
1960年4月 ACTA FOCALIA SINICA April, 1960

复合皂潤滑脂的特性的研究 I.*

复合鈣皂-MBП 体系

陈紹澧 李生洲**
(中国科学院石油研究所兰州分所)

提 要

对复合鈣皂-MBП 体系进行了比較全面的实驗室評价，所用复合皂为硬脂酸鈣和醋酸鈣. 結果表明复合鈣皂有良好的稠化能力;这种复合鈣皂-MBП 体系有較高的滴点、良好的胶体安定性、好的潤滑性和在較广的溫度范围內塑性改变不大. 然而，这种潤滑脂的放置硬化(表面硬化和稠度增大)是比較明显的,通过对这种現象的考察,認为这种放置硬化同潤滑脂吸收空气中微量水分有关,加入某些添加剂可使这种老化現象得到一定程度的改善.

关于复合皂潤滑脂的研究发表的文献很少. 直到現在，看到的比較系統的报导是 Amott 和 McLennan[1], Boner[2],王世芳[3]等三篇. 由于复合皂潤滑脂具有良好的高溫性質,因此近年来关于复合皂脂的专利頻頻出現. 然而在文献上尙沒有关于这类复合皂本身的形成和特性的研究以及以它来稠化的皂-油体系的詳細評价. 了解复合皂本身的形成过程、組成和結构以及其皂-油体系的全面性質，对在工业上广泛使用这种潤滑脂或以它来代替其他金属皂基潤滑脂具有重要的意义. 我們就以醋酸鈣为复合剂的复合鈣皂潤滑脂的配方、制造过程及性質进行了初步的研究.

(一) 复合鈣皂-MBП 体系的一般性質

参照文献及本实驗室过去在复合鈣皂潤滑脂的研究結果，采用下列配方制成了复合鈣皂-MBП 体系. 配方的择选虽經过若干試驗,但并非最佳配方,而是借以全面了解这类体系的一般特性.

硬脂酸(国产化学純)	8.07%
醋酸鈣(国产化学純含水化合物)	4.93%
氫氧化鈣(国产化学純)	中和硬脂酸用量的 105%
二苯胺	0.3%
MBП 仪表油(苏联进口商品)	余量

配制过程和一般潤滑脂的制备过程相似. 先将部分矿油和硬脂酸混合加热至 100° 附近,徐徐注入石灰乳. 部分跑水后再徐徐加入醋酸鈣水溶液并在 130° 保持一小时. 然后慢慢升溫至 210° (此时体系成稠厚均匀透明可塑体，但未完全熔融),即可取出靜置冷却. 冷却后体系在滚筒研磨机上研磨三次即为成品. 成品的一般性質如下:

* 1959年12月9日收到.
** 参加工作者有王念斌、初蓮英、費志超、蔣建国.

滴点(℃) >250

針入度(国定标准 1/10 毫米)

	工前	工后
−60°	63	
−30°	92	
0°	102	
25°	165	175
50°	171	178
80°	184	194

强度極限(Ребиндер 錐体浸没法[4])

0°	47.5 克/厘米²
25°	37.1 克/厘米²
80°	19.2 克/厘米²
120°	9.8 克/厘米²

机械安定性(工作剪断器連續工作, 1/10 毫米)

	25°	80
工作剪断前	165	184
工作剪断 1000 次	202	251
工作剪断 10,000 次	273	379
工作剪断 50,000 次	290	395
工作剪断 100,000 次	313	流体

胶体安定性

	ГОСТ 2633-48 法 (50 小时)	KCA 法 (30 分鐘)	I. P. 121-48 法 (七天)
60°	0%	11.9%	—
80°	0%	18.7%	—
120°	1.3%	25.7%	—
25°	—	0.8%	0%

滑落試驗(垂直鋼片上塗抹 2 毫米厚层)

80°, 6 小时	不滑落
120°, 6 小时	不滑落

軸承流失試驗(在 ASTM 輪軸承試驗机上 6 小时后)

25°	流失 2.5%
80°	流失 8.3%
120°	流失 19.3%

高温滚动軸承試驗(在 5000 轉/分的 6204 軸承上, 从室温升温至 120°, 回降至室温, 又再升温及降温連續 4 周期, 共 4.5 小时)

結果: 軸承运轉正常, 潤滑脂无显著变化

水淋流失試驗(在 ASTM 水淋試驗机上 1 小时)

25°	流失 3.6%
80°	流失 15.8%

腐蝕試驗

	鋼片	銅片
80°, 50 小时	无	有
120°, 10 小时	无	有

防蝕試驗(室温飽和蒸汽)

72 小时	无腐蝕, 脂表面乳化
2 周	无腐蝕, 脂表面乳化

揮發性(与ГОСТ 2633-48 法合併进行)

60°, 24 小时	損失 1%
120°, 24 小时	損失 18.7%

游离碱　　0.4 毫克 KOH/克
灰分(%)　　3.4
机械雜質　　无
乳化試驗(在潤滑脂中添加水分混合均匀，在工作器中工作六十次，然后測定針入度)

加水前工作六十次后	(Hotten 型微針入度) 99
加水 0.1% 工作六十次后	85
加水 0.2% 工作六十次后	81
加水 0.3% 工作六十次后	90
加水 0.4% 工作六十次后	102
加水 0.5% 工作六十次后	117
加水 1.5% 工作六十次后	126
加水 2.0% 工作六十次后	138
加水 5.0% 工作六十次后	149
加水10.0%工作六十次后	165

氧化安定性(ГОСТ 5734-53, 10 公斤/厘米²压力，100°，100 小时)
压力降　　小于 0.3 公斤/厘米²
产品碘值(相当于毫克 KOH/克) 0.3
粘度-溫度性質　見图 1
摩擦系数-溫度性質　見图 2

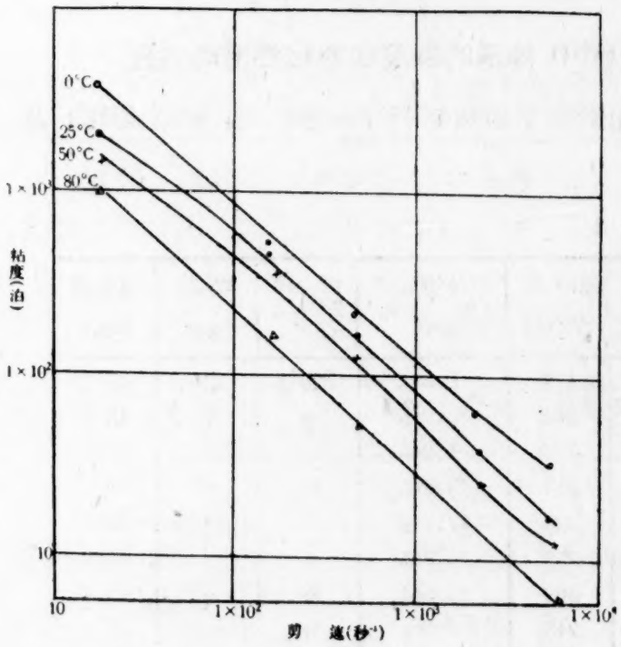


图　1

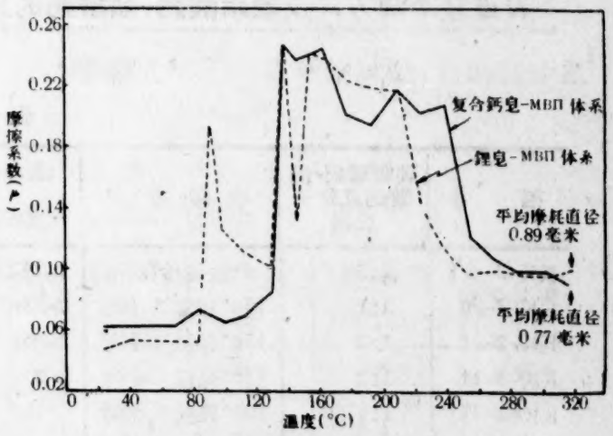


图 2　連續升溫器球机摩耗試驗
[負荷：100 公斤，轉速：6 轉/分]

經过在室温下工作剪断十万次后的样品的性質如下：

滴点(℃)　　>250
針入度(放置三天后)　　25°　296
　　50°　305
胶体安定性(KCA 法)
　　25°　12.9%
　　60°　20.6%
　　80°　26.2%
强度極限(克/厘米²)　　25°　6.7
滑落試驗　　80°　滑落

从成品評价結果看到这种体系有下列特性:

(1) 复合鈣皂具有高稠化能力(复合鈣皂总量13%可得針入度165及強度极限(25°)37.1克/厘米²的体系).

(2) 机械安定性不好(这种配方得到的体系十万次剪断前后的針入度差竟达148,剪断十万次后附着力亦差).

(3) 低温性能尙好(−60°时針入度63).

(4) 胶体安定性良好(用几种方法測定的分油值都不大).

(5) 遇水容易吸收及乳化,而且稠度因而增大.

(6) 在較广温度范围內的潤滑性和鋰脂沒有很大区别.

(7) 粘度-温度性質与一般皂基脂无大差别,而且对金属附着力良好.

(8) 放置后体系变硬(特别是表面),并失去对金属表面附着力及本身的可塑性.

显然上述体系的性質有若干方面不及鋰皂-MBП体系(циатим 201号脂). 通过这次評价,不但說明了必需調整配方以降低体系的稠度,而且发現了最关鍵的問題,即放置硬化問題. 由于对放置硬化的机理及原因不明,因而从几方面着手探索以改善这种老化性質.

(二) 配方和流程的改变对复合鈣皂-MBП体系的稠度和老化性質的效应

着重对冷却方式及硬脂酸鈣-醋酸鈣的比例两个因素进行了試驗. 試驗結果列于表1.

表 1

編号	硬脂酸鈣-醋酸鈣克分子比例	冷却方式	滴点 (℃)	針入度 (工后)	胶体安定性 (KCA法) 25°	滑落試驗 (80°)	老化情况	总皂量 (%)
KK-2-大1	1:2	快速冷却	>250	171	0.8%	不滑落	老化	13
KK-2-20	1:2	150°保溫5小时	>250	206	10.2%	,,	,,	13
KK-2-21	1:2	150°保溫3小时	>250	178	5.9%	,,	,,	13
KK-2-24	1:2	150°保溫10小时	>250	282	13.8%	,,	,,	13
KK-2-25	1:0.59	100°保溫5小时	180	320	17.8%	,,	老化較輕	15.6
KK-2-26	1:0.59	120°保溫5小时	184	299	16.7%	,,	,,	15.6
KK-2-27	1:0.59	150°保溫5小时	>250	309	24.6%	,,	,,	15.6
KK-2-30	1:0.84	150°保溫5小时	—	248	7.9%	,,	老化	16
KK-2-31	1:1.09	150°保溫5小时	179	258	8.6%	,,	,,	16
KK-2-32	1:1.26	150°保溫5小时	>240	250	6.0%	,,	,,	16
KK-2-33	1:1.43	150°保溫5小时	>240	224	4.4%	,,	,,	16

从上面的数据看到下面的一些規律:

(1) 快速冷却的体系稠度大,分油少,但最易老化.

(2) 在150°恆温保温可使稠度降低,但仍然老化.

(3) 醋酸鈣-硬脂酸鈣比例降低,不但可以使稠度降低,同时也能改善老化性質,但滴点和胶体安定性也相应下降.

可見无論改变冷却条件或复合剂用量都不能根本解决老化問題. 因此,又进行了在

复合鈣皂-MBП 体系中添加第四組分的一系列試驗.

（三）第四組分的添加对复合鈣皂-MBП 体系老化性質的影响

添加物的选择是以估計某些高分子极性-非极性有机化合物的添加，对降低复合鈣皂纖維（或其分子）間的鍵能和增大体系的抗水性的可能为基础的. 我們对 17 种含有各种添加物的体系作了定性的观察，观察結果列于表 2.

表 2

（总皂量 16%；硬脂酸鈣-醋酸鈣克分子比例 1:1）

添加物	添加物含量 (%)	体系的老化情况	添加物	添加物含量 (%)	体系的老化情况
硫化棉子油	0.5	老化	硬脂酸	0.5	老化
,,	1.0	,,	油酸	0.5	,,
,,	5.0	,,	十二醇	0.5	,,
氧化 MBП 油	0.5	略有改善	醋酸鉛	等量代替醋酸鈣	老化
瀝青	0.5	,,	醋酸銅		不成脂
三乙醇胺	0.5	老化	丁酸鈣		有显著改善
甘油	2	,,	磷酸鈣		,,
甲萘胺	0.5	,,	癸二酸二辛酯	0.5	,,
十六醇	0.5	略有改善	邻苯二甲酸二壬酯	0.5	略有改善
辛醇	0.5	老化			

根据上述添加物的效果，我們选择了癸二酸二辛酯进行了一系列的試驗，目的在于証实其添加作用. 其結果列于表 3.

表 3

（醋酸鈣-硬脂酸鈣克分子比例 1:1）

編号	总皂量 (%)	冷却方式	癸二酸二辛酯添加物含量 (%)	滴点 (℃)	針入度 (25°)	分油 % (离心法[5])	老化情况
KK-2-38	16	150°保温 5 小时	0.5	>200	205	5.8	良好
KK-2-46	16	同上	0.5	>200	228	7.5	,,
KK-2-53	14	同上	0.5	>200	256	7.2	,,
KK-2-54	16	同上	1.0	>180	285	11.8	,,
KK-2-55	16	慢冷攪拌	0.5	>210	219	7.1	,,
KK-2-57	16	快冷	0.5	>220	206	8.7	,,

試驗結果表明癸二酸二辛酯的添加，使皂-油体系滴点略有降低，稠度也略有下降，但对放置表面硬化的性質有异常明显的改善（經放置数天，体系无变硬或表面硬化現象，而不含有此添加物的体系一昼夜即硬化）. 根据已有数据，选择了下列配方进行了五次的重复試驗，并对成品进行了全面評价.

硬脂酸	12.2 份
醋酸鈣（水化物）	3.5 份
氫氧化鈣	3.28 份
MBП 仪表油	84.3 份
癸二酸二辛酯	1.0 份

制备过程与前同，但冷却方式采用在150°恆温保温5小时。成品的評价結果如下：

	原样品	工作十万次后
滴点(℃)	>200	
針入度(国定标准1/10毫米)	工前	工后
−60°	92	
25°	246	276
50°		336
80°		354
120°		364
强度極限(克/厘米²)		
(Ребиндер 錐体浸没法[4])	原样品	工作十万次后
−60°	145	
−30°	101.5	
0°	43.4	
25°	5.7	1.2
50°	2.5	
80°	1.5	
120°	1.1	
(平板纵向移动法[5])		
25°	2.2	

机械安定性(工作剪断器連續工作，1/10毫米)

	(25°)
工作剪断前	246
工作剪断1000次后	327
工作剪断 10,000次后	365
工作剪断 50,000次后	365
工作剪断 100,000次后	392

机械安定性(Shell 滚筒延压剪断，Hotten 型微針入度1/10毫米)

25°，延压前	116
延压1小时后	150
延压5小时后	187
延压10小时后	199
延压25小时后	227
延压50小时后	227

胶体安定性

	ГОСТ 2633-48 法 (50小时)	KCA 法 (30分鐘)	微量离心法[6] (30分鐘)
25°	—	12.6%(18.0%*)	7.2%(15.7%*)
60°	0%	19.4%	—
80°	0%	30.8%	—
120°	1.5%	34.8%	—

* 工作十万次后样品

滑落試驗(垂直鋼片上塗抹2毫米厚层)

80°，6小时	不滑落(工作十万次后样品滑落)
120°，6小时	不滑落

軸承流失試驗(在 ASTM 輪軸承試驗机上6小时后)

105°	流失 48.7%

高温滚动軸承試驗(在5000轉/分的6204軸承上，从室温升温至120°，回降至室温，又再升温及降温連續4周期，共4.5小时)

結果：軸承运轉正常，潤滑脂无显著变化

水淋流失試驗(在 ASTM 水淋流失試驗机上 1 小时)

25° 流失　2.5%,　　65° 流失　8.5%

乳化試驗（在潤滑脂中添加水分混合均匀，在 Hotten 型微工作器中工作六十次，測定微針入度 1/10 毫米）

	原样品	工作十万次后样品
加水前(亦工作六十次)	143	225
加水 0.5%	92	140
加水 1%	41	63
加水 2%	69	107
加水 5%	93	119
加水 10%	104	124
加水 20%	121	137
加水 30%	125	—
加水 40%	127	—
加水 50%	127	—

吸水性（在玻璃片上塗抹約 2 毫米厚的样品，放置在室温飽和蒸气的器皿內，相隔一定时間称出样品吸收了水分的重量，以百分率表示吸水性）

2 天后	0.65%
4 天后	1.09%
6 天后	1.19%
8 天后	2.10%

老化針入度(样品靜置在开口皿內相隔一定时間測定一次微針入度[7] 1/10 毫米)

开始放置时	109
放置三天后	88
放置六天后	50

腐蝕試驗

	鋼片	銅片
80°, 50 小时	无	无
120°, 24 小时	无	无

防蝕試驗(室温飽和蒸气)

一周后　　无腐蝕

揮發性(与 ГОСТ 2633-48 法合併进行)

60°, 50 小时	損失 1.9%
120°, 50 小时	損失 24%

游离酸碱　　相当于用 0.2 毫克 KOH/克中和的游离酸量

灰分%　　3.3

水分%　　无

机械雜質%　　无

氧化安定性(ГОСТ 5734-53, 10 公斤/厘米²压力, 100°, 100 小时)

試驗样品添加 0.3% 二苯胺

压力降	180 公斤/厘米²
产品酸值(相当于毫克 KOH/克)	0.35

含皂量%　　19.1%

低温轉矩(八球試驗机)（每轉一周的秒数）

溫度(℃)	轉矩(公斤-厘米)	时間(秒)
−40	2	11
−50	4	45
−55	4	312

粘度-溫度性質　見图 3

摩擦系数-溫度性質　見图 4

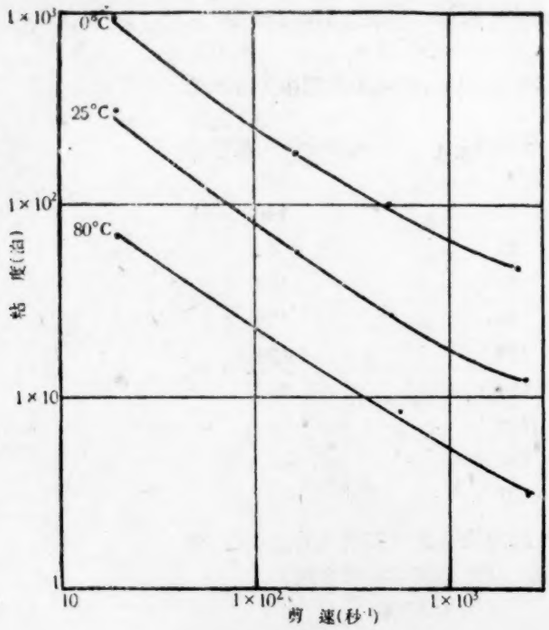


图 3

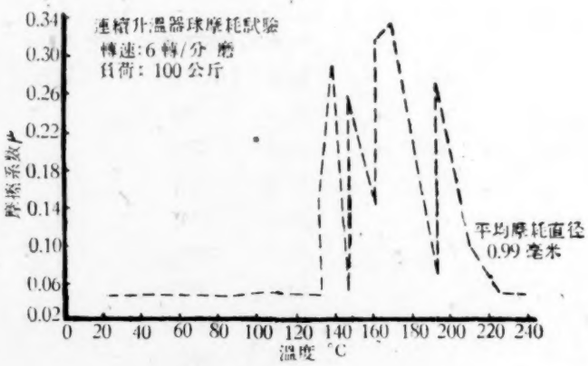


图 4

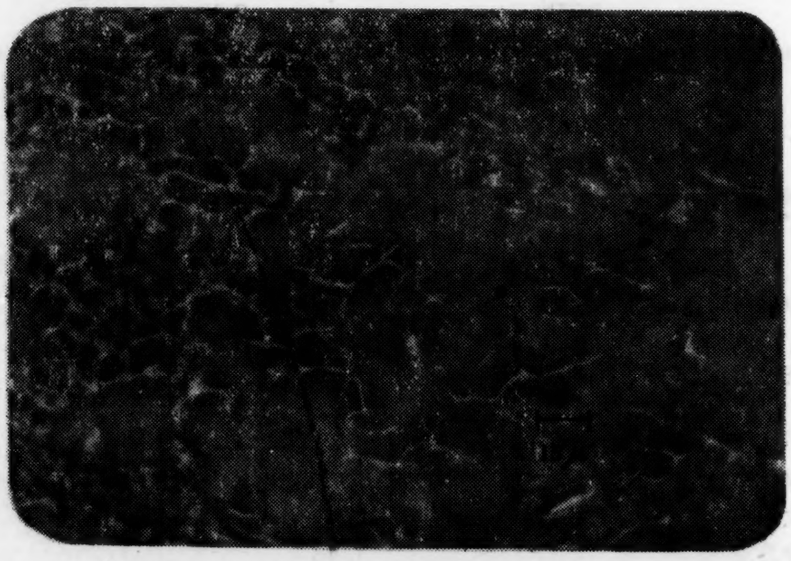


图 5 KK-2 号潤滑脂的亮場相差显微象[8,9] (×450)

从上面的評价結果可以看出,含有癸二酸二辛酯的样品的老化速度減慢了. 虽然放置时仍然产生稠度上升,但是样品的表面却沒有"結皮"或脫落現象. 另一方面,这种样品的吸水性仍然沒有改变. 吸水使稠度上升的最高点从0.2%(不含添加剂的样品)移到1%的地方. 这就使人联想到不含添加剂的体系的老化速度很快,可能是由于对水的敏感性大于含有添加剂的体系,因此后者相对地表現了老化速度的減慢. 此外上述样品的低温性和附着力都不好.

(四) 微量水份加入对复合鈣皂-MBП 体系老化的效应

为了証明这种体系的老化和微量水份的吸收的关系, 我們又进行了在体系中添加微

量水份的試驗．这次試驗所用的配方和制造流程与第一个样品(本文第(一)节)相同(除了总皂量降低为 12% 之外)．将 0.6% 水份在室温下添加到成品里，攪匀，研磨三次．所得样品的評价如下：

滴点(℃)		>200	
針入度(25℃)	工作前 208；	工作后 220．	
机械安定性	1,000 次工作后		280
	10,000 次工作后		310
	50,000 次工作后		333
	100,000 次工作后		334
胶体安定性	(KCA 法)25°		11.8%
滑落試驗	80°，6 小时		滑落
强度極限	25°		11.5克/厘米²
水淋流失試驗	25°		2.8%
乳化試驗	25°(Hotten 型微針入度)		
	加水前工作 60 次后		104
	加水 0.1% 后工作 60 次后		113
	加水 0.2% 后工作 60 次后		122
	加水 0.3% 后工作 60 次后		128
	加水 0.5% 后工作 60 次后		134
	加水 1.0% 后工作 60 次后		139
	加水 2.0% 后工作 60 次后		141
低温轉矩(八球机)	−40°	6.6 秒	
(轉矩 2 公斤/厘米)²	−50°	151.4 秒	3 秒*
	−60°		30 秒*
* 工作剪断十万次后样品			
軸承流失試驗	105°，6 小时		流失 58.3%
含皂量%		13.9%	
老化試驗(20°)	放置前微針入度		66
	放置 5 天后微針入度		70
	放置 11 天后微針入度		57
	放置 16 天后微針入度		64
	放置 21 天后微針入度		66

从这些数据可以看到，复合鈣脂的老化基本上是由于在空气中自动吸收了微量的水份所引起的．随着水份的吸收，稠度首先上升，到达一个最高点然后又下降．这一定量的使稠度达到最大值的微量水份似乎成为皂-油体系結构成員之一，而再多的水份就成为游离部分．預先将这一定量的水份添加到体系中，既可获得高稠度，又可避免体系进一步的老化．这一現象与正常鈣脂需要少量水份才能形成良好結构的現象相似．如果这一推断是正确的話，那末体系中的微量水份将会象水化正常鈣脂一样在 100° 附近消失，从而使体系回复到原来不含水份的状态．从添加了微量水份的体系和将

表 4

加入水分 (%)	含有微量水分的体系 (A)的針入度	在 120° 保持 20 分鐘后的(A)体系的針入度
0	191	215
0.1	188	186
0.2	194	195
0.3	222	215
0.5	243	245
1.0	262	264
2.0	276	282

它在120°保持20分鈡的样品的乳化針入度試驗的比較，說明微量水份很容易在100°以上时消失(見样品吸水后稠度增大的情况)．单独将复合鈣皂在飽和蒸汽环境下(室温)放置三天，它的吸水量在0.3—0.6%之間．把吸收了微量水份的皂放在90～100°下，在数小时內水份便消失．这就說明添加微量水份以改善复合鈣脂的老化性質的办法带給体系另一个缺陷，就是这种体系只能当作水化鈣脂使用，因为一旦使用温度过高时，微量水份消失，使体系仍然具有放置老化的性質．

結 論

对复合鈣皂-MBП体系(即以醋酸鈣及硬脂酸鈣为稠化剂的复合鈣皂潤滑脂)进行了較全面的实驗室評价，也对以这种体系作为低温航空潤滑脂时的各种性能的改善，进行了一系列的配方和制备方法的研究．試驗結果表明这种体系有下列的显著特点：

(1) 复合鈣皂具有良好的稠化能力．这种复合鈣皂-MBП体系在較大温度范围內塑性的改变不很大，潤滑性良好，有較高的滴点，和良好的胶体安定性．这些性質使复合鈣脂具有在較大温度范围內使用的可能．

(2) 它的吸水性很強(特别是在高湿度环境下)．微量水份的吸收导致体系稠度的增大．試驗結果表明复合鈣脂的表面硬化和放置时稠度增大与它吸收空气中微量水份有关．加入某些添加剂可使表面硬化及放置时稠度增大的現象有一定程度的改善．

致謝：本报告中摩擦系数-温度特性的測定系由本所范煜同志协助完成，謹致謝意．

参 考 文 献

[1] Amott, E. & McLennan, L. W., *NLGI Spokesman*, **14**, No. 12, 7 (1951).
[2] Boner, C. J., Manufacture and Application of Lubricating Greases, Chapter 16, p. 615, Reinhold, New York, 1954.
[3] 王世芳等，石油科学研究院石油炼制科学研究报告集，第156頁，石油工业出版社，1959.
[4] 李生洲、梁国霖、陈紹澧，潤滑脂的強度极限的測定，中国科学院石油研究所兰州分所研究报告彙刊，1959.
[5] 初蓮英、梁国霖、陈紹澧等，平板縱向移动塑性仪，同上，1959.
[6] 初蓮英、費志超、陈紹澧，潤滑脂的微量离心分油法，同上，1959.
[7] 初蓮英、費志超、蔣建国、陈紹澧，潤滑脂的微針入度計及微工作剪断器，同上，1959.
[8] 陈紹澧，燃料学报，**4**, No. 4, 391 (1959).
[9] 秦大鈺、馬 励、陈紹澧，复合皂潤滑脂的特性的研究第二报(即将发表)．

THE PROPERTIES OF COMPLEX SOAP GREASES I.

THE COMPLEX CALCIUM SOAP-MBП SYSTEM

CHEN SHAO-LI & LEE SHENG-CHOU

(Lanchow Branch, Institute of Petroleum, Academia Sinica)

ABSTRACT

A relatively complete laboratory examination of the properties of a complex calcium soap grease has been made. The complex calcium soap used as the grease thickener is composed of calcium stearate and calcium acetate, while a low pour point lubricating oil (MBП) is used as base oil. It is found that the complex calcium soap gives strong thickening ability, and the greases thus made possess high drop points, good colloidal stabilities, small viscosity changes with temperature and fine lubricity. However, the age-hardening of such greases (both surface hardening and penetration drop) are found very remarkable. Through a careful study of such phenomenon it is concluded that age-hardening of such system is closely related to its absorption of water from atmosphere. Attempts have also been made to diminish age-hardening with additives.

第5卷 第2期 燃料学报 Vol. 5, No. 2
1960年4月 ACTA FOCALIA SINICA April, 1960

研究报導

玉門直餾汽油八碳餾分鉑重整制取芳香烃的研究*

王宗祥 朱博載 沈師孔
王幼慧 姜熾昌 武永兴
(北京石油学院石油工学教研室)

一、引言

八碳芳烃的用途越来越广，仅以对二甲苯来說，是制取高品質的特丽綸合成纖維的重要原料．因此对天然石油的八碳餾分进行鉑重整制取八碳芳烃的試驗是具有实际意义的．

对于直餾汽油的七碳餾分，我国科学院石油研究所已进行过鉑重整制取芳烃的反应条件試驗，而且得到了生成芳烃的速度符合于二次式的結論[1]．本試驗則以我国玉門直餾汽油的八碳餾分为原料，进行鉑重整試驗，除研究制取八碳芳烃的比較合适的反应条件、物料平衡以及各种八碳芳烃的产率分布外，同时拟通过对反应数据的分析处理，得出八碳餾分鉑重整时芳烃生成速度的規律，以此与七碳餾分进行比較．

二、实驗部分及結果

反应是在鉑重整活性試驗設备中进行的，采用单管純氫反应．反应管內径为14.5毫米，內盛由石油科学研究院制备的鉑重整催化剂25.4克(30毫升)．反应管壁中央有一縱向热电偶孔，該管壁的平均溫度即作为反应溫度，管壁中央縱向溫度是用电热分段控制的，使保持均匀，各段溫度变化范围控制在±2℃之內．反应压力为30大气压，氫气純度为98%左右，氫油分子比为2.6—7.4，溫度为450—490℃，空速为1.7—4.7重量/重量/小时．

(1) 原料性質 八碳餾分原料为玉門直餾汽油的110—145℃餾分，位于該汽油蒸餾曲綫的33.2—62.5%(重量)处，占汽油的29.3%，約为原油的5.5%．該餾分系用20理論塔板的精餾柱自玉門直餾汽油中切割得到．其主要性質如下：

表1. 八碳餾分的主要性質

比重 (d_4^{20})	折射率 (n_D^{20})	恩氏蒸餾(℃) 初餾点	10%	30%	50%	70%	90%	干点	分子量
0.7580	1.4224	124	129	129.6	134.1	136.8	142	151	117

含硫	組成分析(%重量) 烷烃	环烷烃	芳香烃 总計	苯	甲苯	乙基苯	对二甲苯	間二甲苯	邻二甲苯	C_9+芳烃
无	44.6	42.0	13.4	0	0.8	2.0	0.6	6.1	2.7	1.2

* 1959年9月16日收到．

表 2. 八碳餾分鉑重整反应数据

試驗編号	反应溫度(℃)	压力(大气压)	氫油分子比(H_2: 油)	空速(重量/重量/小时)	假接触时間(θ, 小时)	芳烴总产率(%重量)	轉化得到的芳烴%重(原料)	$\frac{\theta}{x}\times10^3$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)=1/(5)	(7)	(8)=(7)−13.4	(9)=(6)×10^3/(8)
03	450	29.6	5.77	4.24	0.236	43.0	30.6	7.71
12	451	30.7	5.13	4.68	0.214	42.6	29.2	7.34
02	450	30.5	5.34	2.92	0.343	42.6	29.2	11.8
06	450	30.0	3.70	1.77	0.565	41.5	28.1	20.1
14	450	29.7	6.19	1.78	0.562	42.0	28.6	19.7
04	469	30.0	6.59	4.18	0.239	46.6	33.2	7.21
13	471	31.5	5.35	4.51	0.222	45.3	31.9	6.98
01	470	29.8	5.97	2.29	0.347	48.5	35.1	9.90
10	471	30.0	6.32	2.60	0.385	51.2	37.8	10.2
07	470	30.0	2.64	1.79	0.560	50.3	36.9	15.2
15	470	30.0	4.78	1.86	0.539	47.6	34.2	15.7
05	490	30.0	5.77	4.17	0.240	49.4	36.0	6.66
09	492	30.0	7.37	2.66	0.376	56.3	42.9	8.80
11	490	30.0	6.55	2.70	0.370	53.1	39.7	9.32
16	490	30.0	4.76	1.74	0.573	52.7	39.3	14.6
08	490	30.0	4.18	1.89	0.530	56.8	43.4	12.2

(2) 分析方法　原料与液体产物中的芳烴总含量均用磺化法測定，苯、甲苯、乙基苯及各种二甲苯用紫外光譜分析，而 C_9^+ 芳烴为芳烴总量与前述单体芳香烴总量之差．原料中的环烷烴是根据非芳烴部分的苯胺点計算的，烷烴則为差值．所得反应气体以 CO_2 为冲洗剂进行色层分析，測定其組成．

(3) 試驗結果　所有反应数据列于表 2 中．

芳烴总产率及轉化得到的芳烴产率对溫度与假接触时間的关系如图 1．在溫度較高的区域内，如 470—490℃，溫度越高，接触时間越长，芳烴的产率亦越高．

(4) 較适宜反应条件与典型物料平衡　从图 1 可知，在較高的溫度如 470 和 490℃ 时，当空速大于2.5，或接触时間小于 0.4 小时时，芳烴的总产率随接触时間的減小而迅速下降，这对生产芳烴来說是不利的．当空速小于 2.5，芳烴产率趋于恒定，并达最大值．

当空速为 2.5，溫度为 490℃ 时，芳烴总产率为 55%（包括原料中本来所含的芳烴），約等于原料中原有的环烷烴及芳香烴的总量，因此可以認为几乎全部环烷已轉化成芳香烴．欲再提高溫度，使部分烷烴亦起芳构化是比較困难的．因之

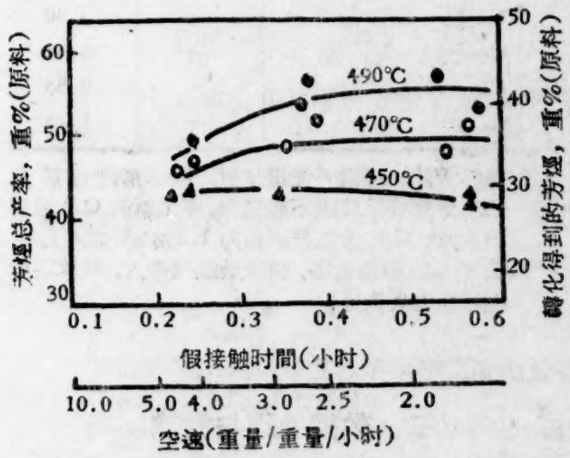


图 1　芳烴总产率、轉化得到的芳烴产率对溫度及接触时間与空速的关系

溫度 490℃ 与空速 2.5 可以認为是比較适宜的反应条件．此时催化剂的生焦情况，須通过催化剂的寿命試驗来确定，根据石油科学研究院的数据[2]，在此等条件下，催化剂是不致于严重生焦的．

空速为 2.5，溫度为 490℃ 时的典型物料平衡与产品分布如表 3 所示．

从以上結果可知，玉門直餾汽油八碳餾分經鉑重整后所得芳香烴以邻二甲苯最多，但也有較

表3. 典型物料平衡

試驗編号	09	11
反应溫度(℃)	492	490
反应压力(大气压,表压)	30.0	30.0
空速(重量/重量/小时)	2.66	2.70
氫油分子比	7.37	6.55
原料八碳餾分(重%)	100.0	100.0
液体产品(重%)	82.9	81.7
芳香烴(重%)	56.3	53.1
苯 (重%)	0.4	0.2
甲苯	2.3	2.8
乙苯	5.4	7.1
对二甲苯	8.4	6.6
間二甲苯	14.3	14.1
邻二甲苯	24.3	21.1
C_9^+ 芳烴(重%)	1.2*	1.2*
烷十环烷(重%)	26.6	28.6
气体(重%)	17.1(包括損失)	13.8
損失	—	4.5
包括新氫在內的反应气体組成:		
H_2, %气体体积	—	89.0
**O_2+N_2	—	3.56
C_1 烴	—	3.30
C_2 ,,	—	2.31
C_3 ,,	—	0.58
C_4 ,,	—	1.25

* C_9^+ 芳烴未經紫外光譜分析，假定原料中所含 C_9^+ 芳烴在反应中不起变化，亦无新的 C_9^+ 芳烴产生，故 C_9^+ 芳烴产率仍为1.2%重(原料).

** O_2+N_2 的量甚高，估計系氫气带入，气体取样也可能有失确处.

多量的間二甲苯和对二甲苯.

三、数据处理与討論

七碳餾分鉑重整时芳烴生成的速度可用二次式来关联[1].

$$\gamma=\gamma_0(1-bx)^2 \tag{1}$$

式中 γ_0 为芳烴生成的初速，克芳烴/100克催化剂，小时，而为关联常数 a 的倒数，

$$\gamma_0=\frac{1}{a} \tag{2}$$

γ 为生成芳烴的瞬速.

x 为轉化得到的芳烴产率，%重量(原料).

b 为关联常数，为轉化得的最高芳烴产率的倒数，因当 $\gamma=\frac{dx}{d\theta}=0$ 时，芳烴产率达最大，$x=x_{max}$，$1-bx_{max}=0$，故

$$b=\frac{1}{x_{max}} \tag{3}$$

因之

$$\gamma=\gamma_0\left(1-\frac{x}{x_{max}}\right)^2 \tag{4}$$

或

$$\gamma=\gamma_0\left(\frac{x_{max}-x}{x_{max}}\right)^2 \tag{4'}$$

$x_{max}-x$ 为推动芳构化反应进行的势能.

(1)式的积分式为

$$\frac{\theta}{x}=a+b\theta \tag{5}$$

将(5)式应用于八碳餾分，将表2中的$\frac{\theta}{x}$对θ作图，可得如图2的一組直綫. (4)，(5)两式中諸常数的計算值列于表4.

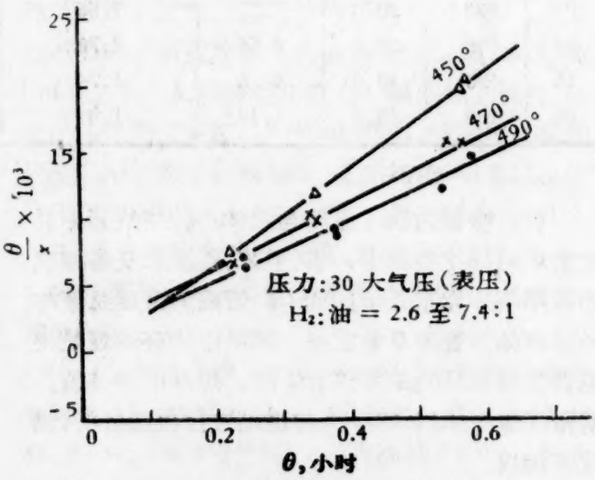


图2 轉化得到的芳烴产率对溫度与假接触时間的关系

从表4可看出，在470、490℃时八碳餾分的芳烴生成速度，相似地亦可用七碳餾分的芳烴生成速度的二次式来关联，但在450℃时是有矛盾的，因这时 γ_0 为負值，不合理.

根据反应速度的溫度系数的定义，反应速度常数与溫度的关系式为[3]:

$$K_t=\left(\frac{\gamma_{0_2}}{\gamma_{0_1}}\right)^{\frac{10}{t_2-t_1}} \tag{6}$$

通过計算，求得在470—490℃时八碳餾分的芳烴生成速度的平均溫度系数为1.37，而根据相同条件下七碳餾分鉑重整数据[1]計算的平均溫度系数为1.35，两者甚接近，因之活化能亦应相近. 但八碳餾分生成芳烴的初速 γ_0 的值在470、490℃

表 4.　溫度对生成芳烴的初速和轉化得到的芳烴最高產率的关系
[压力，30 大气压(表压)；氫油分子比，2.6～7.4:1]

溫度(℃)	$a \times 10^3$	$\gamma_0 = \frac{\text{克芳烴}}{\text{100克催化剂,时}}$	$b \times 10^3$	x_{max}，% 重 (原料)
450	−0.65	−1,540	36.4	27.5
470	1.28	780	25.1	39.8
490	0.68	1,470	23.0	43.5

表 5.　八碳餾分鉑重整与七碳餾分鉑重整的比較
压力：30 大气压(表压)；氫油分子比：八碳，2.6～7.4；七碳，4.

溫度(℃)	轉化得到的芳烴最高产率，x_{max}% 重原料		生成芳烴的初速克芳烴/100 克催化剂，时		反应速度溫度系数 K_t**		視活化能卡/克分子芳烴	
	八碳餾分	七碳餾分	八　碳	七　碳	八　碳	七　碳	八　碳	七　碳
450	—	36.9*	—	140*	—	1.36	—	33,500*
470	39.8	42.4*	780	260*	1.37			
490	43.5	45.5*	1,470	475*		1.35	35,600***	

* 根据文献[1]的数据計算的.
** 根据公式(6)計算的.
*** 近似地根据 Arrhenius 公式計算的.

时要比七碳餾分的大得多．为便于比較，将計算的有关数据列于表 5 中.

四、結　論

从玉門直餾汽油八碳餾分鉑重整制取芳烴，在 30 大气压及 2.6～7.4 的氫油分子比下反应时，可以得出如下結論：

(1) 空速为2.5重量/重量/小时，溫度为490℃时，芳烴总产率达 55% 左右．对原料中环烷的轉化来說，已相当滿意，認为是比較适宜的反应条件．此时可得到約 24.3% 的邻二甲苯，14.3%的間二甲苯，与 8.4% 的对二甲苯.

(2) 将七碳餾分鉑重整的芳烴生成速度的二次式稍加修改后，应用于八碳餾分，发現在 470—490℃ 时，八碳餾分的芳烴生成速度也能符合于二次式；在 450℃ 时，由于初速 γ_0 为負值，不合理，不能符合．修改后的二次式为

$$\gamma = \gamma_0\left(1 - \frac{x}{x_{max}}\right)^2$$

(3) 将八碳餾分和七碳餾分的芳烴生成速度的二次式中的各个常数加以比較，說明两餾分生成芳烴的活化能相差不多，但八碳餾分的芳烴生成初速要比七碳餾分的大得多.

参　考　文　献

[1] 丁时鑫等，燃料学报，2, No. 4, 287 (1957).
[2] 石油科学研究院，鉑重整报告.
[3] Орочко, Д. И., Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив, Гостоптехиздат, стр. 80, 1951.

第5卷 第2期　　燃 料 学 报　　Vol. 5, No. 2
1960 年 4 月　　ACTA FOCALIA SINICA　　April, 1960

气燃內热式小方炉干餾过程分析*

薛景云　賈季徵**
(中国科学院煤炭研究室)

气燃內热式小方炉炉体构造如图1，其生产方法及实际效果已有过介紹[1]．这种炉的炉体高5米，頂部为1×1.6米，底部为1.1×1.7米．平均每天可处理15吨煤．其工作强度如表1，如以含油率为8.5%的煤为原料，采油率按85%計算，則每年可产焦油300吨．

表1．方型爐工作强度

項　目	指　标	
容　积	8.65米³	
有效容积	7.28米³	
处理能力	15吨/日	
煤料在炉內的停留时間	9.32小时	
煤料下行速度	0.45米/小时	
煤料在各反应层的停留时間:	反应层厚度(米)	时間(小时)
預热干燥层	1.0—1.3	2.2 —2.9
干　餾　层	0.8—1.1	1.8 —2.5
焦炭焙烧层	0.7—1.0	1.55—2.2
焦炭冷却层	1.0—1.3	2.2 —2.9
截面强度	361公斤/米²·小时	
容积强度	85.8公斤/米³·小时	

分析煤质在炉体內干餾过程的变化，对提高焦油收率、改善焦炭质量以及增大处理能力均有意义．为此，曾对煤质在炉內干餾过程的变化进行了考察．

(一) 方型炉的物料平衡及热平衡

用撫順煤为原料，性质見表2，以表3所記指标范围进行干餾操作，干餾产品物料平衡結果如表4，热平衡結果如表5，炉体內部温度变化及各反应层分布情况如图2．

表2．原煤基本性質

工业分析:

W^a	A^C	V^Γ	Q_H^C
4.04	12.65	46.24	6510

元素分析:

C^Γ	H^Γ	N^Γ	$S_{об}^C$
77.93	7.26	0.94	0.56

20克鋁甑干餾結果:

半焦	焦油	总水分	气体+損失
67.03	15.23	9.05	8.65

表3．小方爐操作指标

1．加煤量:	15吨/日
2．鼓风量:	400—450米³/吨煤
3．循环煤气:	350—500米³/吨煤
4．煤层頂部空間:	0.8米
5．出气管温度:	80±5°C
6．原煤块度:	25—80毫米
7．炉頂压力:	0—8毫米(水柱)

表4．干餾產品物料平衡結果

入　方		出　方	
1.煤	1,000公斤	1.焦炭	554公斤
2.煤中代水	42.4公斤	2.焦油	129公斤
3.空气	581公斤	3.总水分	92公斤
		4.輕油	14公斤
		5.NH_3	1.7 公斤
		6.煤气	815公斤 745米³ ($QH = 2159$)
		7.差額	−17.7公斤
总　計	1,623.4	总　計	1,623.4

从以上各表及表5結果可看出，方型炉在正常操作情况下，热損失較小，采油率高．

* 1959年9月23日收到．

** 参加工作的还有裴昌海、霞永显、兰永財、穆传譜．

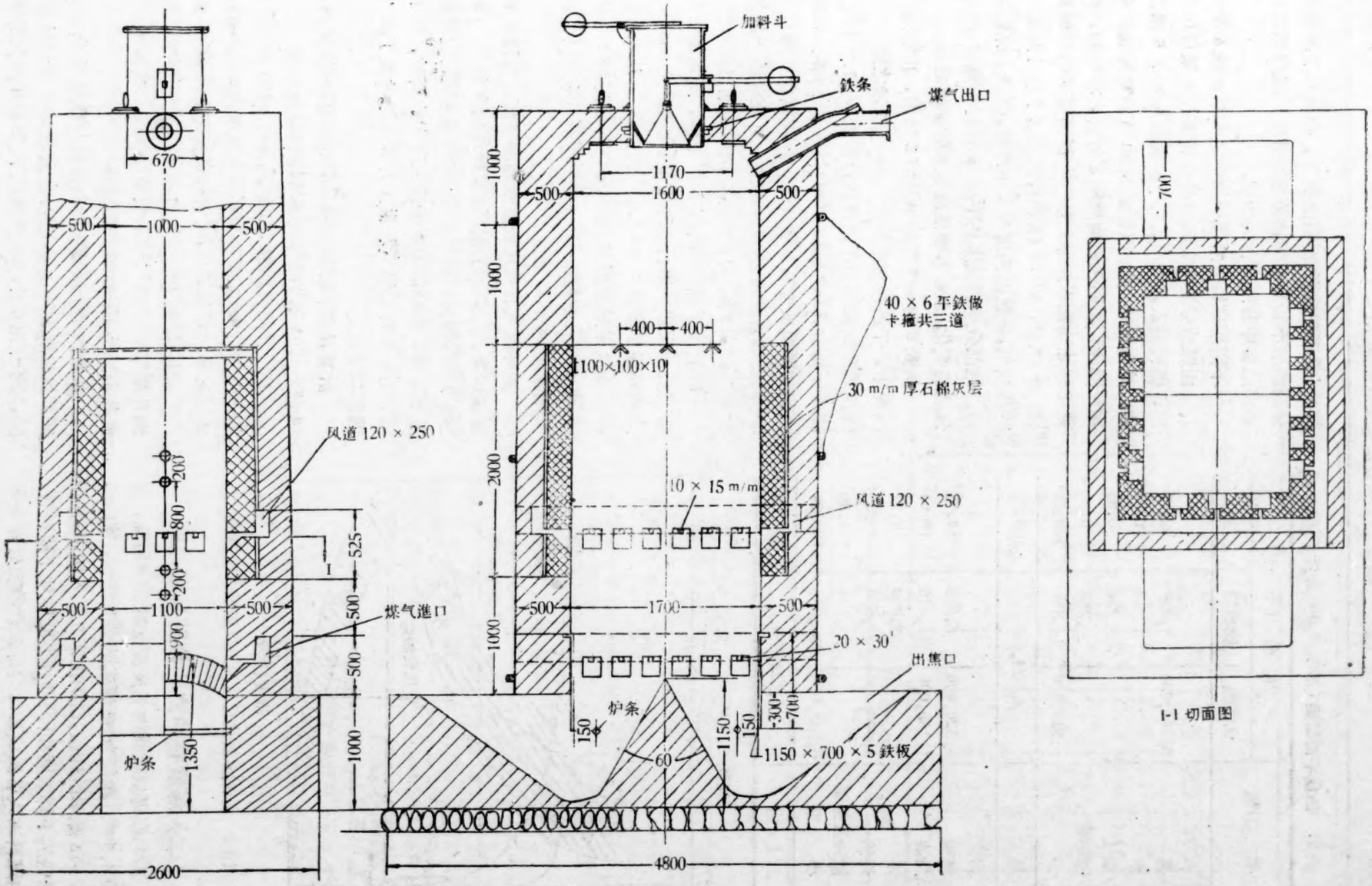

加料斗
铁条
煤气出口
670
500
1000
500
1170
1600
1000
1000
2000
1000
400
400
1100×100×10
40 × 6 平鉄做
卡箍共三道
30 m/m 厚石棉灰层
风道 120 × 250
10 × 15 m/m
风道 120 × 250
200
800
200
525
500
500
500
1100
500
900
煤气進口
500
1700
500
20 × 30
出焦口
炉条
150
150
1150
300
700
60
1150 × 700 × 5 鉄板
炉条
1350
2600
4800
700
I-I 切面图

图 1 方 型 炉 炉 体 构 造 图

表5. 热量平衡結果(基础:1,000公斤干煤)

項 目	单位(千卡)		
	化学热	物理热	%
入方:			
煤	6,510,000	5,200	99.86
水		844	0.01
空气		3,280	0.05
循环煤气		5,260	0.08
小 計	6,510,000	14,584	100.00
总 計	6,524,584		100.00
出方:			
焦炭	3,320,000	6,870	50.98
焦油	1,160,000	16,410	18.04
水		59,050	0.91
煤气	1,608,000	34,600	25.18
散失及差額		319,654	4.89
小 計	6,088,000	436,584	100.00
总 計	6,524,584		100.00

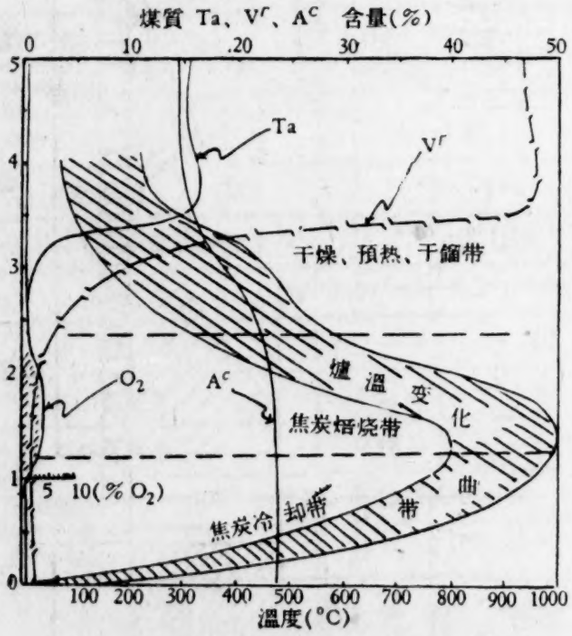


图2 煤質分解变化过程及反应层分布情况

(二)煤質在炉內的分解反应过程

为考察煤質在炉內各反应层的分解情况，曾以长4.5米、內径为30厘米的多孔鉄管，管內滿盛6—13毫米的煤粒，自炉頂釬孔插入炉中，按炉內煤料的下降速度和停留时間，間歇地下移料管．管內煤料进入各反应带时的揮发产物自管壁小孔逸出管外．盛料鉄管插入炉底后拔出．将料管內煤样(或干餾残留物)自上而下，每隔0.5米距离分别截取不同高度的样品进行分析，观察煤質在各反应层中分解进行的情况．

不同反应层分解残留物分析結果如表6和图2．由煤質分解残留物成分分析变化結果可以看出，煤料进入炉內后，向下移到距炉底3.5米以前，其揮发分、氫、氧含量及20克鋁甑焦油收率均未降低，說明煤質尙无明显分解，相反的，20克鋁甑焦油收率及揮发分 V^r 反而有显著的增高($T^a=17.40$, $V^r=48.25$)，說明自下部分解逸出的焦油气，經过冷料层时发生冷凝，附着于煤粒表面．这部分焦油随煤块下移，将进行再蒸餾，部分焦油将裂化，这是影响焦油收率的原因之一．

从表6的605号結果及图2看出，正常操作情况下，干餾带在距炉底2.4—3.5米之間．干燥預热后的煤料在干餾带約停留1.8—2.5小时．經过干餾带，残留揮发分(V^r)降至5.56%．残留物的元素組成亦有显著变化，氫和氧含量均有显著降低，碳含量增至92%以上，20克鋁甑干餾焦油收率仅0.5%，可認为至此低溫干餾已經終了．

經低溫干餾后的半焦继續下移，至焦炭焙烧层(或称火层)进行高溫焙烧，在溫度达900°以上的高溫层焙烧1.5—2.0小时左右．从表6的606、607号結果看出，揮发分(V^r)已降到2%以下，焦炭中元素組成 H^r+O^r 不到3%，而 C^r 含量則增至96%以上．

循环煤气及鼓风数量是控制各反应层溫度的重要因素．焦炭焙烧层溫度升至預定溫度(如900°)后，若循环煤气量过大时，則焦炭焙烧层热量被上携，在降低焦炭焙烧层溫度的同时，使干餾、預热、干燥带溫度相继上升和最終增高了煤气逸出口溫度．

計算及实际經驗証明，回收撫順煤焦炭显热，以350—500米^3/吨煤的循环煤气較为合适．

某厂曾同样以每吨煤送入400—450米^{3}空气的条件进行操作，而将循环煤气量增大至600-650米^3/吨煤，結果造成炉內焦炭焙烧层溫度降至780°，因而降低了焦炭質量，而原定的干餾带溫度則升至570—720°之間，使焦油发生二次裂化，焦油收率降低(采油率不足50%)．

从炉內不同反应带的气体成分組成可看出，在鼓风口附近的气体中 O_2 含量波动在3—4%之間，并于干餾层下綫0.5米以下，就已很快的降至0.2%．以后干餾、預热、干燥层氧含量均保持在

表 6. 各反应層分解殘留物性質

試样号	取样高度(米)	溫度范围(℃)	工业分析			元素分析					20克鋁甑干餾			
			W^a	A^C	V^Γ	C^Γ	H^Γ	N^Γ	O^Γ 差額	S^C_{ob}	半焦	焦油	总水分	气体+損失
600	原煤	—	4.04	12.65	46.24	77.93	7.26	0.94	13.31	0.56	67.07	15.23	9.05	8.65
602	4.0—5.0	80—130	3.26	14.66	47.45	79.65	6.28	1.12	12.39	0.56	71.01	15.98	7.50	5.51
603	3.5—4.0	120—222	2.83	14.23	48.25	78.85	6.27	0.96	13.36	0.56	71.56	17.40	6.55	4.49
604	3.0—3.5	240—420	1.86	17.59	19.10	86.72	3.86	1.16	7.77	0.49	92.19	3.34	2.65	1.82
605	2.5—3.0	440—760	2.02	22.41	5.56	92.88	1.92	0.95	3.89	0.36	98.26	0.50	1.15	0.90
606	2.0—2.5	840—990	1.91	24.51	1.89	96.23	1.50	0.80	1.08	0.39	98.49	0.67	0.63	0.21
607	1.5—2.0	1,000—570	2.02	21.69	1.08	97.64	1.33	0.84	—	—	—	—	—	—
608	1.0—1.5	530—480	1.50	22.16	1.15	96.69	1.08	0.56	—	—	—	—	—	—
609	0.5—1.0	440—250	1.22	22.83	1.31	97.35	0.99	0.71	—	—	—	—	—	—

0.2—0.3% 之間，这就避免了干餾带分解产生的焦油遭到燃烧.

为避免焦炭遭到燃烧，在炉內空气分配口外側有喇叭孔，以 4.5 米/秒速度自气流分配口流出的空气，在喇叭孔外口流速已降至 0.05 米/秒，这远小于煤气火焰的扩散速度，保持了火焰在喇叭孔內燃烧. 由于煤气較焦炭易于燃烧，故在干餾层以下的焦炭中灰分 (A^C) 含量无明显增高(参考图 2)，說明焦炭未被燃烧.

从表 1 及图 2 可看出 5 米高的炉子的焦炭焙烧及干餾层都比較薄，如果增大处理量就要縮短煤料在各反应层的停留时間，容易造成反应层的傾斜，最終将降低焦油收率和产生生焦. 为增大处理能力，仍按构造簡易的原則，可在不扩大横截面积的基础上，将炉体再适当加高，适当加厚各反应层的厚度，这样預計工作强度的提高可如表7.

如仍以含油率为 8.5% 的煤为原料时，則 6 米高的炉子每年可生产焦油 450 吨.

表 7. 預計 6 米爐的工作强度

項目	指标	
容积	10.4 米³	
有效容积	9 米³	
处理能力	20吨/日	
煤料在炉內的停留时間	8.7小时	
煤料下行速度	0.60米/小时	
煤料在各反应层的停留时間:	反应层厚度(米)	时間(小时)
預热、干燥层	1.3—1.6	2—2.8
燥餾层	1.2—1.5	2.0—2.5
焦炭焙烧层	1.0—1.3	1.6—2.2
焦炭冷却层	2.0	3.0
截面强度	450公斤/米²·小时	
容积强度	92.5公斤/米³·小时	

(三) 結　論

1. 分析气燃式方型炉內的溫度变化及煤質在炉內各反应层的分解反应过程証明，煤質在低于 600° 的溫度下的干餾带已干餾完毕，分解产生的焦油气不經高溫层而很快的逸出炉外，避免了焦油的裂化. 低溫干餾后的半焦經高于 900° 的溫度焙烧，改进了焦炭質量.

2. 分析炉內气体証明，自空气分配口吹入的空气在干餾带以下 1 米附近燃烧煤气，干餾带下部氧含量不超过 0.3%，說明焦油未被燃烧. 經焙烧后的焦炭灰分 (A^C) 含量并未增加，說明焦炭亦无燃烧現象.

3. 产品热量平衡分析結果証明，焦炭、焦油及煤气的大部分显热均被回收，只需补充炉內极少的散失热量. 同时証明气燃內热式方型炉热效率达 95% 以上.

4. 分析表明，炉体若再加高 1 米后其处理能力可提高至 20 吨/日，每年可产焦油 450 吨.

致謝　本文試驗部分的元素分析、工业分析、鋁甑干餾等，蒙石油研究所分析研究室及煤炭研究室检驗組协助. 編写报告时承鮑汉琛同志惠予指导，特表深切謝意.

参　考　文　献

[1] 中国科学院煤炭研究室等，燃料学报，4，99 (1959).

第5卷 第2期　　燃 料 学 报　　Vol. 5, No. 2
1960 年 4 月　　ACTA FOCALIA SINICA　　April, 1960

燃烧鑑定器和帶色譜*

丁景羣　朱葆琳
(中国科学院石油研究所)

一般的热传导气体色譜鑑定器要采用純氮气或氫气等作为冲洗剂，而且灵敏度也較低．气体体积色譜法要采用純二氧化碳气或干冰作为冲洗剂．在缺乏这些純气体生产的地方和一般厂矿学校中，如能得到一种灵敏度高而又能利用容易得到的冲洗气的鑑定器将是有意义的．

燃烧鑑定器是利用冲洗剂空气中的氧和被分析的物质在鉑絲上产生燃烧反应来进行鑑定的，它具有較高的灵敏度．但适用范围仅限于一般可燃性气体．

毛細管色譜柱是最近才发展起来的一种高效能的色譜柱．采用一般的玻璃毛細管或金属毛細管，由于长度較长，使用、安装、携带都不方便，而且价格也高．利用一般扎头髮用的塑胶管作色譜柱可以克服上述缺点，携带方便，100 米长的柱子可以放在普通衣服口袋中，重量小于 150 克，价格也便宜．

这項工作是在較短时間內突击进行的，因此工作还远不够完善，在本文中报导的只是初步結果．

(一) 燃烧鑑定器

燃烧鑑定器构造原理图見图 1．

燃烧鑑定器的操作条件及性能如下：

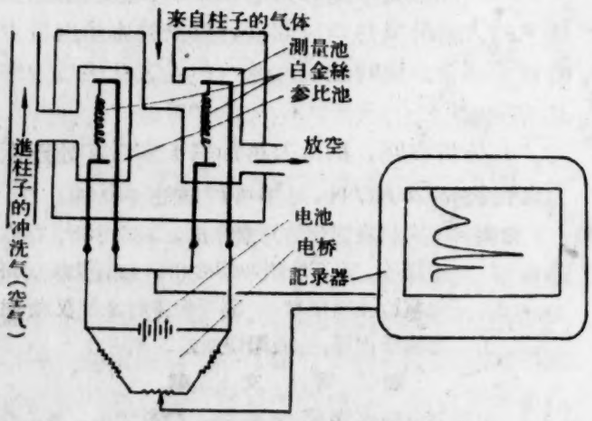


图 1　燃烧鑑定器构造原理图

1. 操作条件：

冲洗气——空气；流量——20毫升/分；

鑑定器鉑絲加热电流——700毫安；电压——6伏．

2. S 值：

丙烷浓度 (毫克/毫升)	記录器偏轉 (毫伏)	S 值
0.00262	2.59	990
0.00428	4.40	1030
0.00468	5.13	1090
0.00603	6.70	1110
平　均		1050

比一般热传导池灵敏度大 200 倍．

3. 低浓度下浓度与記录器讀数的关系：見图 2．

4. 重复性：

鑑定器对 H_2、C_3H_8、C_4H_{10} 混合气在液体石腊为固定液及保溫砖为担体的色譜柱上分析結果进行了鑑定，重复性良好．見图 3．

5. 基綫稳定性：

在沒有恆溫的情况下(即放在空气中)，基綫波动在一定时間后处于稳定，漂移情况不十分严重(見图 3)．

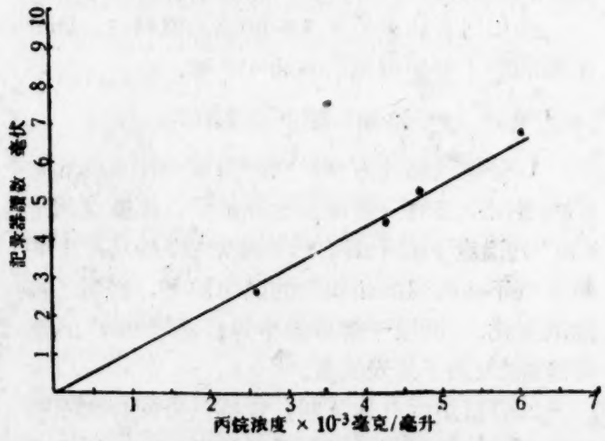


图 2　低浓度下浓度与記录器讀数的关系

* 1959 年 12 月 25 日收到．

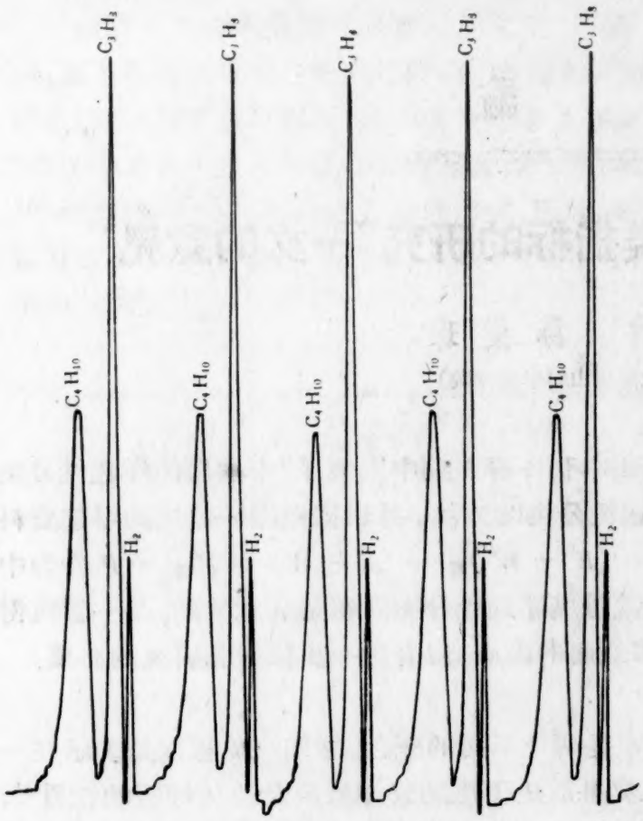


图3　重复性

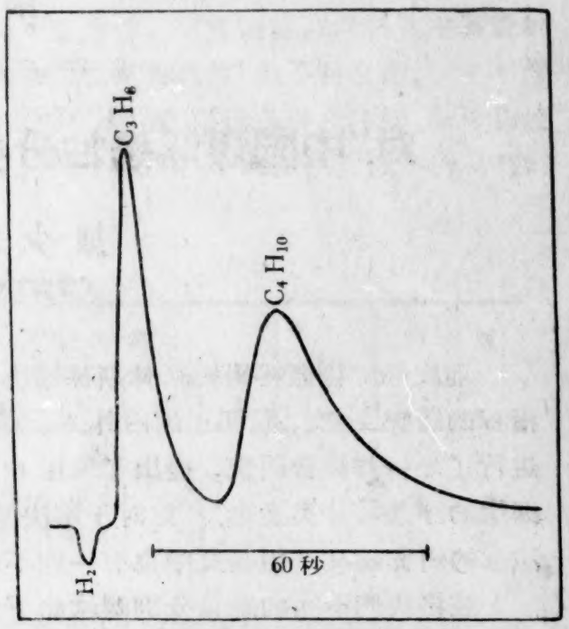


图4　带色譜分离 H_2、C_3H_8、C_4H_{10} 的結果

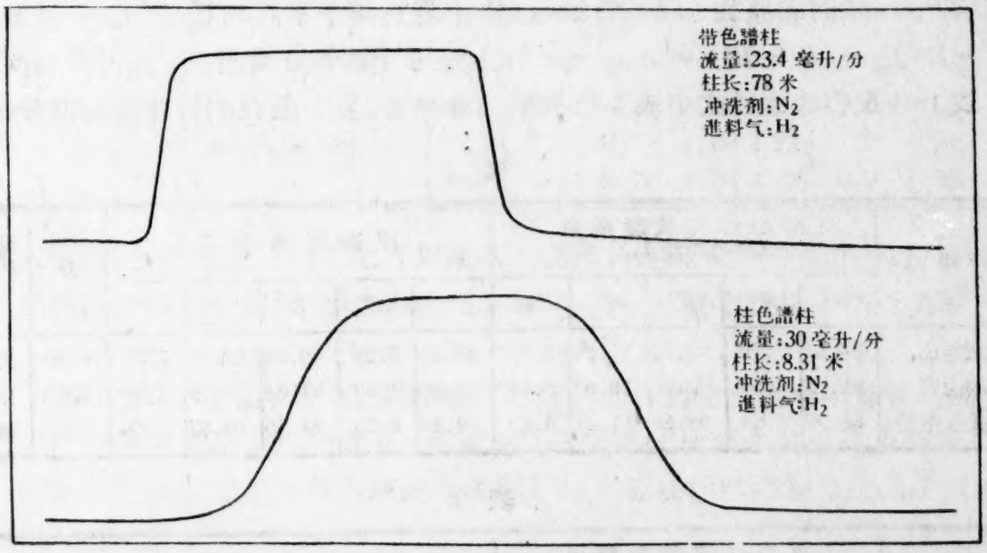


图5　带色譜和柱色譜縱向扩散的比較

(二) 带色譜

带色譜的操作条件和实驗結果如下：

1. 操作条件：

柱长——78 米；　冲洗剂用量——N_2，22 毫升/分；柱溫——20℃；　固定液——液体石腊；　固定液含量——0.79 克.

2. 对 H_2、C_3H_8、C_4H_{10} 分离結果見图 4.

3. 带色譜縱向扩散和柱色譜縱向扩散的比較見图5.

带色譜和一般的毛細管色譜一样，冲洗气流量較低，进料量較少，而柱子又較长，因此需要一个灵敏度高，慣性和死体积小的鑑定器，目前采用的一般热传导池鑑定器是不能把带色譜的优点充分发揮出来的．一个和带色譜相配合的高灵敏度离子化鑑定器正在試制中．

第5卷 第2期　　燃料学报　　Vol. 5, No. 2
1960年4月　　ACTA FOCALIA SINICA　　April, 1960

討　論

对"中国煤浮选性分类指标的研究"一文的意見*

顧少雄　陈爱珠
(煤炭工业部唐山科学研究院)

地質部矿物原料研究所林斯栋同志,在本刊4卷1期中发表了"中国煤的浮选性分类指标的研究"一文,闡明了国內外关于浮选性分类的方法,并根据我国一些煤的浮选資料进行了分析与綜合研究,提出了采用 $Q=(E'-W')_{理}-(E-W)=P'_{理}-P$ 作为中国煤的浮选性分类指标. 这对于解决我国粉煤浮选性分类問題是有意义的,是一篇值得注意的研究論文. 但是文中也有一些不够全面的論点,尙有进一步探討和研究的必要.

兹将我們不同的意見分别闡述如下:

(一) 煤的浮选性难易程度和浮选效率是两个不同的概念,浮选难易程度是表示在一定的質量要求下煤易浮选或难浮选,这主要是取决于煤的岩相組成及伴生矸石的性質[1],而浮选效率則受浮选过程所采用的条件、撇除泡沫产品的方法、以及試驗人員的操作方法等影响[2]. 林同志原文(以下簡称林文)中将这两个不同的概念混为一談,因此用 $Q=(E'-W')_{理}-(E-W)=P'_{理}-P$ 作为煤可浮选性分类指标,能得出与实际相反的結果. 表1是我們选自林文中表8所列的部分結果,表2是我們所补充的部分例子[3-5].

表 1

采样地点	离心浮沉試驗結果(分选比重1.5)					浮选試驗結果					Q	浮选性分类
	W'	$A^{W'}$	E'	$A^{R'}$	$P'_{理}$	W	A^W	E	A^R	P		
甘肃賀兰山	88.81	7.90	92.77	11.84	3.96	87.01	8.88	90.31	12.21	3.30	0.66	易浮选的
潞安西山底	93.95	6.58	97.80	10.05	3.85	89.68	7.62	91.84	9.79	2.16	1.69	中等的
潞安武乡中村	88.98	6.64	93.80	11.21	4.82	90.84	8.26	93.50	10.87	2.66	2.12	較难的

表 2

采样地点	离心浮沉試驗結果(分选比重1.5)					浮选試驗結果					Q	浮选性分类
	W'	$A^{W'}$	E'	$A^{R'}$	$P'_{理}$	W	A^W	E	A^R	P		
峯峯四矿	66.70	7.45	76.65	19.47	9.95	86.65	12.15	96.03	20.00	9.38	0.57	容易的
井陘一矿	81.74	7.16	90.89	16.51	9.15	83.57	9.18	91.54	17.09	7.97	1.18	中等的
义　棠	84.98	6.32	92.12	13.58	7.14	88.89	8.67	93.83	13.47	4.94	2.20	較难的

* 1959年10月15日收到.

由表 1、2 所列結果可以看出，用 $Q=(E'-W')_{理}-(E-W)$ 作为可浮性分类指标，使得那些在重液分离或在浮选后能够得到高的精煤出量、低的精煤灰分的煤，比另一些能得到低的精煤出量、高的灰分的煤具有較难的浮选性，这和实际以及林文中所說的"亦即要求选出更多的低灰分的精煤，以提高精煤的采收率与品位"是不符合的。由于煤的浮选效率受一系列浮选条件的影响，因此同一煤样在不同的浮选条件下浮选，就可以使煤具有不同的"浮选难易程度"，表 3 [6] 所列結果是几个煤样在不同矿浆浓度中所具有的不同"浮选性"。

表 3

矿浆浓度	离心浮沉試驗結果（分选比重 1.5）					浮选試驗結果					Q	可浮性分类
	W'	$A^{W'}$	E'	$A^{R'}$	$P'_{理}$	W	A^W	E	A^R	P		
潞安西山底粉煤												
1:7	93.95	6.58	97.33	9.83	3.38	86.04	7.16	88.73	9.97	2.69	0.68	容易
1:4						89.68	7.62	91.84	9.79	2.16	1.22	中等
資兴煤矿煤泥												
1:4	70.27	6.63	83.67	21.59	13.40	79.79	12.39	87.85	20.43	8.06	5.34	难
1:6						79.49	12.95	89.02	22.27	9.54	3.86	較难
枣庄煤矿粉煤												
1:3	90.18	5.55	95.36	10.68	5.18	89.82	6.71	93.61	10.49	3.79	1.39	中等
1:6						83.58	5.58	88.23	10.56	4.65	0.53	容易
資兴煤矿煤尘												
1:3						86.82	7.40	89.09	10.28	2.27	2.18	較难
1:6	88.58	5.48	93.03	10.00	4.45	88.24	6.97	91.37	10.16	3.13	1.32	中等
1:8						83.07	5.26	86.77	9.29	3.70	0.75	容易

显然，仅仅由于矿浆浓度的变化可以使同一煤样的浮选性分类在几个区間內变化，例如从容易浮选的变动到較难浮选的，因此用 $Q=P'_{理}-P$ 作为指标不能正确評定煤的浮选性。

（二）林文中武断地采用 1.5 比重作为离心分层的分选比重也是不够妥当的。我国目前各洗煤厂的情况是根据煤的牌号、用途等情况来确定所要求的精煤灰分为 6～13%。表 4 [7-13] 和表 5 [14] 是我国設有浮选車間的洗煤厂以及苏联頓巴斯和卡拉岡矿区各洗煤厂浮选原料的分选比重。

可見我国各洗煤厂浮选原料的分选比重都远大于 1.5，甚至要求精煤灰分 7.5% 的龙

表 4

洗煤厂名称	滴道	北票台吉	本溪	通化鉄厂	龙凤	林西	井陘
浮选原料灰分%	18.53	21.97	18.40	17.09	18.88	18.92	15.98
要求精煤灰分%	12.50	13.00	12.00	11.00	7.50	12.00	10.5
分选比重	+1.8	1.63	1.69	1.8	1.54	+1.8	+1.8
理論精煤出量%	92.5	80.00	85.0	90.3	77.50	90.5	93.5

表 5

洗煤厂名称	頓巴斯矿区					卡拉岡矿区	
	新-烏斯魯伏斯克	克里伏魯斯克	ОФ № 38	伊尔明斯克	尼基多夫	卡拉岡中央洗煤厂	ОФ№105
浮选原料灰分%	9.70	11.20	13.10	16.90	21.80	18.10	22.00
要求精煤灰分%	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	9.0	9.0
分选比重	1.67	+1.8	1.6	1.6	1.65	1.66	1.47
理論精煤出量%	95.5	94.0	86.5	81.5	77.0	82.0	64.0

凤矿其分选比重亦为 1.54.

由于煤的浮选主要是以煤与矸石的表面物理化学性質不同为依据的，而重液分离則完全以比重为依据的，因此在研究評定煤的浮选性时，考虑其分选比重是不够妥当的.

（三）林文中提到：用实驗室的分段浮选試驗所得中煤量多少作为評价的依据，其方法的缺点是在于評价不是依据浮选精煤的質量，而是以与浮选无关的中煤量来决定浮选性，因此不能用中煤量来評价浮选性.

我們認为，浮游选煤主要利用煤与矸石表面的物理化学性質不同，即煤的疏水性和矸石的亲水性，中煤正是这种疏水性和亲水性的混合顆粒. 在实际浮选中，这种顆粒的疏水部分与葯剂作用并粘附于气泡上，即可浮选而轉入泡沫产品[15]，从而影响精煤灰分和可燃体回收率；反之，当葯剂沒有机会包围疏水部分时，則将成为尾煤产品. 在我們对开灤唐家庄矿煤泥浮选研究試驗中所得的一些数据（表 6），可以說明这个問題.

表 6

产品名称	数量%	灰分%	可燃体回收率%	1.4～1.8 含量%		
				数量	灰分	占原煤数量
精煤	47.34	18.19	57.98	41.14	26.19	19.48
中煤	19.26	33.29	19.23	59.63	27.22	11.48
尾煤	33.40	54.42	22.79	51.53	28.76	17.21
原煤	100.00	33.20	100.00			48.15

显然，唐家庄煤泥即使采用再选系統也不能选出低灰分精煤（再选第一精煤灰分为 16.78%），且浮选效果特别差. 分析其原因是煤泥中含有比重为 1.4～1.8 的中煤量（作为評定煤浮选性指标的中煤量，应該根据可浮性曲綫中精煤和尾煤分界綫来确定，为了說明問題，在这里将 1.4～1.8 比重区間中煤作为疏水和亲水的混合顆粒）高达 48.17%，它們在浮选过程中无选择性地轉入精煤、中煤和尾煤产品中. 表 6 結果表明，在精煤、中煤和尾煤中，1.4—1.8 比重区間物含量分别为 41.14%、59.63% 和 51.53%，而灰分为 26.19%、27.22% 和 28.76%，致使严重影响产品的各項数量和質量指标.

为了更进一步說明中煤量对浮选性难易的影响，我們列举了表 7 的一些結果[16,17]. 表中所列的煤样其灰分是相近的，但由于其中中煤量的多寡不同，因此使浮选难易上也有很多的差别.

应該指出，用分段浮选試驗所得中煤量作为評定煤浮选性难易的依据，目前在苏联是广泛采用的，表 8 所列的是苏联根据这种方法而确定的各种浮选类型的若干煤样[18].

表 7

煤样名称	精煤 %			中煤 %		尾煤 %		原煤灰分
	数量	灰分	可燃体回收率	数量	灰分	数量	灰分	%
义堂	61.88	10.48	73.52	6.92	30.20	31.20	51.40	24.66
林西八槽	49.60	10.60	58.10	10.27	25.60	39.88	38.59	23.30
北票	43.98	9.18	52.90	28.01	18.71	28.01	54.31	24.49
資兴	48.00	10.00	55.29	27.89	16.22	24.11	52.04	21.87
林西矿	32.0	10.05	37.66	59.79	23.18	8.14	76.95	23.34
南桐矿子洞	22.05	11.32	25.60	54.04	18.14	25.91	45.08	23.62

表 8

煤样名称	精煤 %			中煤 %		尾煤 %		原煤灰分
	数量	灰分	可燃体回收率*	数量	灰分	数量	灰分	
最容易浮选的								
Щегловка	92.49	5.68	97.75			7.51	71.42	10.94
Дзержинский	85.15	6.98	94.28			14.85	67.62	15.99
容易浮选的								
Красногвардейскуголь	80.00	7.00	91.33	4.93	26.51	15.07	77.19	18.54
Чеганское	90.50	7.00	94.08	4.82	20.97	4.68	67.25	10.54
中等浮选的								
Никитовка	72.75	7.00	81.17	13.80	13.97	13.45	71.60	16.65
Присая	70.07	7.00	83.01	10.64	29.50	19.29	69.78	21.50
难浮选的								
Солидарной	57.25	7.00	62.43	32.15	11.81	10.60	64.74	14.73
Средний	50.14	10.21	60.47	25.83	17.66	24.03	66.03	25.55
极难浮选的								
Салалин	40.69	7.85	44.61	52.85	17.23	6.46	56.56	15.95
Рудуч	22.74	8.07	28.56	52.90	14.40	24.36	67.11	26.82

* 本栏为作者加的.

（四）煤的可浮性，即煤在进行分选时其选分难易程度，顆粒被水的潤湿性、顆粒与葯剂的相互作用、煤的岩相成分与伴生矸石的性質、煤表面的氧化程度等，对煤的浮选性都具有显著的影响. 例如采自北票矿的鏡煤，其接触角为 52°，而暗煤則为 32°. 撫順龙凤矿的鏡煤为 48°，暗煤为 27°[19]. 表 9[20]、10[21]列举了煤的牌号和不同葯剂对煤浮选性的影响 .

表 9

采样地点	撫順	开灤赵各庄	江西鈡家山	潞安	淄博双山
牌号	Г	ЖГ	Ж	К	ПС
接触角(度)	48°	50°	52°	57°	74°

表 10

煤样名称：林西矿八槽

藥剂名称	氧化煤油	煤油	脫酚輕中油	重質油
接触角（度）	71.8	68.2	56.2	46.6
精煤出量 %	73.59	65.57	61.42	47.60

显然，在煤种方面，瘦煤（ПС）和焦煤（К）的自然浮选性較良，而气煤（Г）則較差．在四种煤岩成分中，鏡煤比暗煤具有更好的浮选性．

煤浮选后可燃体回收率的大小，主要也取决于煤的岩相組成和伴生矸石的性質．以鏡煤和亮煤占多数的煤，則其可燃体回收率就高，而以暗煤占多数的，則可燃体回收率就低；其次，精煤可燃体回收率还取决于煤的中煤量大小，由于中煤容易而且事实上缺乏选择的轉入精煤和尾煤产品中，在任何情况下它都影响精煤可燃体回收率．表 8 的数据是最能令人信服的，当中煤量为 $<5\%$、10—13%、25～32% 和 52% 时，精煤的可燃体回收率分别为 $>90\%$、81—83%、60—62% 和 $<50\%$．根据上述論証，我們認为精煤可燃体回收率的大小可以用来說明煤的浮选性[22]．

应該指明，作为評定煤浮选性的精煤可燃体回收率的数值，应該是在精煤灰分合乎要求的条件下来确定的，用浮选法不能选出合乎要求灰分的精煤，即使其"精煤"可燃体回收率很高，事实上，这种煤也应認为是极难浮选的．表 11 所列的是潞安武乡中村粉煤的浮选鑑定試驗結果．

表 11

浮选时間（分）	1/2	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	3	尾煤	原煤
灰分 %	6.48	6.78	7.27	8.04	8.17	8.21	—	10.87
数量 %	41.61	58.29	72.94	85.35	88.20	88.91	11.09	100.00
可燃体回收率%	43.66	60.96	75.89	88.06	90.87	91.56	8.44	100.00

如果我們要求潞安武乡中村粉煤的选后精煤灰分为 $<7.1\%$，单純用精煤可燃体回收率大小作为煤的浮选性評定指标，則应为难浮选的；要求精煤灰分为 7.1—7.85%，則是中等的；而要求灰分为 7.85—8.21% 时，則为容易浮选的．因为在要求选出低灰分精煤时，更要求选分的高度选择性和正确性，因此林文中假設

$$W = 100\% \qquad 則\ A^R = A^W$$

$$精煤可燃体回收率\quad E = \frac{100(100 - A^W)}{100 - A^R} = 100\%$$

显然，要求"选出"和原煤灰分相等而收率为 100% 的精煤（实际上不需要任何分选过程）在这过程中是不存在有絲毫困难的[23,24]．

（五）在林文中主要考虑的是我国西北、中南地区部分煤田的浮选結果，对于我国目前主要产煤的东北、华北等地区的煤田考虑較少．作为研究中国煤的浮选性分类，还是不够全面的．

对中国煤浮选性分类指标的建議

我們認为影响煤的浮选性的主要因素是成煤条件、煤的岩相組成与伴生矸石的性質、

表 12

浮选性分类	分类指标	浮选系統
容易浮选的	$E>85$ 中煤量 0	单段浮选系統
中等的	$E=70—85$ 中煤量 0～10	单段浮选系統
难浮选的	$E=40—70$ 中煤量 10～35	需用再选(精选)系統，才能选出合乎要求质量的精煤
最难浮选的	$E<40$ 中煤量>35	需用极复杂系統才能选出精煤或无法选出精煤

表 13

煤样名称	精煤 %			中煤 %		尾煤 %		原煤灰分 %	浮选性分类
	数量	灰分	可燃体回收率	数量	灰分	数量	灰分		
东北地区									
滴道煤泥	90.25	12.19	—	—	—	9.75	60.25	16.88	容易
老虎台煤泥	72.46	4.77	82.07	7.15	29.14	20.39	50.94	15.93	中等
北票煤泥	43.98	9.18	52.90	28.01	18.71	28.01	54.31	24.49	难
华北地区									
井陘一矿四槽	92.81	5.93	96.31	—	—	7.19	53.59	9.35	容易
峯峯一二矿	81.10	10.34	87.81	8.09	24.63	10.83	62.99	17.19	中等
林西矿十四槽	22.13	14.60	29.25	35.86	26.93	42.01	53.55	35.39	最难
华东地区									
枣庄煤矿小槽	89.93	6.54	93.61	—	—	10.07	43.02	10.21	容易
淮南新庄孜八槽	81.16	10.97	84.84	4.62	22.43	14.00	34.93	14.83	中等
淮南蔡家崗C組	49.75	9.37	55.89	33.17	16.95	16.33	55.38	19.33	难
西南地区									
永川煤矿	92.16	7.52	96.62	—	—	7.84	61.97	11.79	容易
永川矿銅矿	69.77	9.45	78.34	7.86	26.41	22.37	47.83	19.36	中等
中樑山南井	63.40	11.25	67.30	29.61	19.75	6.99	48.79	16.39	难
南桐矿一井矿子洞	22.05	11.32	25.60	52.04	18.14	25.91	45.08	23.62	最难
中南地区									
資兴煤矿二工区	87.87	7.60	93.98	—	—	12.13	57.71	13.60	容易
萍乡矿煤泥	66.39	12.61	77.68	6.70	23.35	26.91	64.46	25.40	中等
湖北馬鞍山矿	62.00	7.40	67.84	26.46	17.67	11.54	52.88	15.37	难
平頂山五号井	21.09	12.00	23.65	68.81	21.09	10.10	43.94	21.53	最难
西北地区									
青海才太尔一井	91.94	8.42	93.93	—	—	8.06	32.50	10.36	容易
沙巴台四号斜井	56.00	13.03	60.28	34.13	18.29	9.87	57.37	19.21	难
石砠山一号斜井	—	—	—	73.63	18.94	26.37	54.80	28.40	最难
内蒙地区									
石拐子矿1层	91.92	10.96	96.27	—	—	8.08	60.70	14.98	容易
包头煤泥	42.64	9.69	54.42	15.03	21.02	42.33	51.78	29.24	难
石拐子B煤层	39.18	12.02	48.35	60.82	39.45	—	—	28.70	最难

煤表面的氧化程度及其与浮选药剂的作用等,而浮选性难易度,則表現为精煤可燃体回收率大小、浮选中煤量的多寡、浮选时間及浮选速度等各方面.

对全国各地区約200余个煤样浮选結果的整理和分析,并参照現場实际浮选生产結果[25],我們建議将表12所列的指标作为中国煤炭試行的浮选性分类指标.

表13是根据上述分类指标,列举的我国各地区一些煤田粉煤浮选性分类結果. 由于我国幅員广闊,煤田众多,加之我們的資料不足,因此煤的浮选性分类指标的研究工作,还有待于我們从事浮选工作的同志們积累更多的資料,不断地加以充实和改进.

符 号 說 明

Q——中国煤炭浮选性分类指标,

E'——1.5比重分选点的理論精煤可燃体回收率,%,

W'——1.5比重分选点的理論精煤回收率,%,

E——浮选精煤可燃体回收率,%,

W——浮选精煤回收率,%,

$A^{W'}$——1.5比重分选点的理論精煤灰分,%,

$A^{R'}$——原煤灰分,%,

A^{W}——浮选精煤灰分,%,

A^{R}——浮选后原煤灰分,%,

$P'_{理}$——1.5比重分选点的理論效率指标,

P——浮选实践效率指标.

致謝: 本文在写作过程中承凌佩新工程师指导,并經唐山科学研究院煤炭机械加工研究室全体同志討論提供宝貴意見,致以謝意.

参 考 文 献

[1] 浮选法的参考教材,第37頁,北京矿业学院,1955年.
[2] 浮遊选煤的理論与实用,德·斯·叶勉利亚諾夫著,煤炭工业出版社,1956年.
[3] 峯四煤泥浮选实驗技术报告,北票矿务局选煤厂,1958年3月.
[4] 井陘煤田粉煤浮选試驗报告,井陘矿务局,1956年.
[5] 义棠粉煤浮选試驗报告,中燃部撫順研究所,1955年.
[6] 峯峯北大峪粉煤浮选試驗报告,煤炭部唐山科学研究院,1956年.
[7] 滴道洗煤厂浮选車間生产技术总結,鸡西矿务局滴道洗煤厂,煤炭部唐山科学研究院,1959.
[8] 通化矿务局鉄厂选煤厂煤泥浮选試驗报告,煤炭部唐山科学研究院,1958年9月.
[9] 井陘一矿洗煤厂浮选药剂的选择,井陘矿务局,煤炭部唐山科学研究院,1959年6月.
[10] 本溪洗煤厂煤泥浮选試驗报告,本溪矿务局,1957年.
[11] 浮选試生产总結,北票矿务局台吉洗煤厂,1958年5月.
[12] 开灤林西洗煤厂浮选药剂的选择,林西洗煤厂,煤炭部唐山科学研究院,1958年7月.
[13] 浮选試驗总結,撫順矿务局龙凤矿选煤厂,1958年7月.
[14] Давыдков, Н. И. и Федарова, А. М., Обогашение и Брикетирование углей, 1958.
[15] 淮南煤矿工业专科学校浮选講义,李登五編著,1954年.
[16] 北票、龙凤、通化等煤泥浮选試驗报告,鸡西矿务局选煤科,1958.
[17] 南桐煤矿粉煤浮选試驗报告,重庆煤管局南桐煤矿化驗室,1956年.
[18] 峯峯、双鴨山二煤田粉煤浮选試驗方法,中燃部煤矿管理总局,1954年.
[19] 浮选剂选择研究报告,第20頁,唐山煤炭研究所,1956年.
[20] 同[19]第17頁.
[21] 同[19]第25頁.
[22] 同[1]第3頁.
[23] 試驗室浮选試驗方法,煤炭科学,1959年3期.
[24] 同[18].
[25] 参考煤炭部唐山科学研究院浮选报告83份,撫順安全研究所浮选报告34份,鸡西矿务局化驗室浮选試驗报告27份,河南煤田地質局化驗室浮选报告8份,陕西省地質勘探公司綜合試驗室浮选报告11份,云南省地質厅矿物原料研究室浮选报告4份,重庆煤管局各煤矿化驗室浮选报告22份,井陘矿务局选煤科浮选报告7份以及各煤矿、洗煤厂等共200余份浮选报告.

燃料学报征稿暂行簡則

（1） 本学报刊載石油、煤炭科学方面的創作性研究論文及特約的总結性稿件.

（2） 研究报导栏为迅速扼要地报导我国石油、煤炭科学工作者的研究成果（包括实驗技术上的改进）而設. 投登該栏的稿件字数以三千字为限.

（3） 文稿一律用語体文，力求簡洁明白. 来稿請附題目和作者姓名及服务机关的俄文和英文的譯文. 文末請附外文摘要，摘要內容应为論文的主要結果，包括重要数据等. 研究报导只需附俄文和英文題目及作者姓名、服务机关，不需外文摘要.

（4） 文稿請用稿紙横写，务須用鋼笔或墨笔繕写明晰、規整，万勿潦草. 每一标点符号置于行內，各占一格. 外文摘要及外文文献目录請用印刷体写，最好双行間隔打字.

（5） 插图須在白色繪图紙上以墨笔按工程图的要求精繪成大图，以便制版；請注明原图应縮至何等大小及应插入文稿中何处，并請在文稿中插图处留出空白，以便貼图样. 图中文字一律用鉛笔书写.

（6） 目前少数科学名詞尙未統一，遇有未統一的名詞請自行斟酌采用較合适的名詞. 如所用名詞可能发生意义含混或誤解时，請于名詞后用括号加注解或外文.

（7） 参考文献目录集中附于文末，并按文中出現的次序排列. 每一文献須列出序数、作者姓名、刊物名称（通用縮写）、卷数、頁及年号，例如 [1] Рябчиков, Д. И., Терентьева, Е. А., *Усп. хим.*, **19**, 237 (1950); [2] Mapstone, G. E., *J. Inst. Petrol.*, **38**, 98(1952). 注解則分别放在加註处的那一頁的下边.

（8） 来稿請註明作者姓名、服务机关、职别及詳細通訊地址.

（9） 凡經刊登的稿件酌致稿酬，不登之稿一律退还.

（10） 投稿請寄大連一二九街中国科学院石油研究所轉燃料学报編輯委員会收.

ACTA FOCALIA SINICA, Vol. 5, No. 2

CONTENTS

Determination of the Composition of Shale Oil ~70°C Fraction by Combination of Gas-liquid Chromatography and Infra-red Spectrum ..... *Kuo Ho-fu, Tang Shuo-yuen, Kwan Teh-shu, Yang Xue-ren* & *Dai Liang* (107)

Studies on the Methods of Analysis of Low-boiling Phenols ..... *Huang Hsin-fen, Yu Guang-yong* & *Chang Yun-fen* (116)

Catalytic Cracking of Shale Oil IV. Nitrogen Poisoning of Petroleum, Shale Oil and Saturated Hydrocarbon ..... *Cheng Lin-ying* & *Hsiao Kwang-yen* (131)

Studies on the Granular Fused Iron Catalyst III. The Effect of Liquid-phase Diffusion in Hydrocarbon Synthesis ..... *Chang Lin-yang* & *Chi Chin-shü* (142)

Hydrofining of Crude Benzole under Low Hydrogen Pressure ..... *Feng Chang-yi, Liang Dong-bai, Chang Fuh-liang* & *Chen Kuo-chuan* (152)

The Influence of Various Eluent on the Separation of Low Pour Point Lubricating Oils by Active Carbon Adsorption ..... *Sung Chuen-lin* & *Yu Yung-zhong* (158)

The Properties of Complex Soap Greases I. The Complex Calcium Soap-MBП System ..... *Chen Shao-li* & *Lee Sheng-chou* (169)

RESEARCH NOTES

Aromatics by Platforming of C_8-Fraction from Yu-Men Straight run Gasoline ..... *Wang Zong-xiang, Chu Bo-tsai, Shen Shi-kong, Wang You-hui, Jiang Zhi-chang* & *Wu Yong-xing* (170)

Studies on the Process of Carbonization in an Internal Gas Combustion Retort ..... *Xue Jing-yun* & *Jia Ji-zheng* (174)

Combustion Detector and Plastic Capillary Chromatography ..... *Ding Jing-qun* & *Chu Bao-lin* (178)

DISCUSSION

Comments on "Studies on the Floatability Classification Parameters of Chinese Coals" ..... *Gu Shao-xiong* & *Chen Ai-zhu* (180)

燃料学报 第5卷 第2期

Acta Focalia Sinica, Vol. 5, No. 2

Адрес редакции: Китай, Дальний,
Институт нефти, Академии наук Китая,
Проф. Чжан Да-юй

Address of the Editorial Board:
c/o Prof. Dr. Chang Ta-yu,
Institute of Petroleum, Academia Sinica, Darien, CHINA

編輯者	燃料学报編輯委員会	总发行处	北京市邮局
出版者	科学出版社	訂购处	全国各地邮电局
印刷者	中国科学院印刷厂	代訂零售处	全国各地新华书店 科学出版社各地門市部

(京) 道：1—950
报：1—1,370

1960年4月出版

本期定价：道林本 1.60 元
报紙本 1.10 元

本刊代号：道 4—57
报 4—58